

# **Enzymmimetika auf der Basis von Pinzettenmolekülen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie der Universität Essen

vorgelegt von  
Uta Seelbach geb. Friedhofen  
aus Krefeld

Essen 2002

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. R. Boese
Referent:	Prof. Dr. F.-G. Klärner
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. h. c. R. Sustmann
Tag der Disputation:	15. Juli 2002

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. F.-G. Klärner von Mai 1998 bis April 2002 am Institut für Organische Chemie der Universität Essen durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Überlassung des Themas, die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln und die zahlreichen anregenden Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Sustmann danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. R. Boese danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Merbach danke ich für die Einladung zu einem Forschungsaufenthalt an der Universität von Lausanne.

Weiteren Dank schulde ich Herrn Dipl. Ing. H. Bandmann für die Aufnahme und die Unterstützung bei der Auswertung von NMR-Spektren, Herrn R. Poppek für die Hilfe bei der Aufnahme von Gaschromatogrammen, Frau H. Wöll für das Lösen von Trennproblemen auf der HPLC, Herrn Dipl. Ing. W. Karow für die Anfertigung von Massenspektren und Frau I. Reiter und Frau B. Hachel für die Unterstützung bei Formalitäten.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. T. Schaller für die Aufnahme von NMR-Spektren, die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit, die großzügige Unterstützung beim Entstehen des Festkörper-NMR-Kapitels und bei der Behebung von Computerproblemen.

Mein persönlicher Dank gilt meinen Kollegen Herrn Dr. F. Wurche für die freundschaftliche Unterstützung, Frau Dr. J. Polkowska für die nette und gute Zusammenarbeit in Labor 1 und Frau B. Voß für die Unterstützung bei praktischen Arbeiten.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe gilt mein herzlicher Dank für die jederzeit gewährte Unterstützung und das freundliche Arbeitsklima.





Meiner Mutter,  
Meinem Vater  
und Karsten

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht:

S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner, H.W. Spiess, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 740-743.

R. Ruloff, U. P. Seelbach, A. E. Merbach, F.-G. Klärner, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 189-196.

Energie- und Druckwerte sollten nach DIN 1301 in der Einheit kJ bzw. Pa angegeben werden. Um den Vergleich mit den Werten früherer Arbeiten zu erleichtern, wurde in dieser Arbeit für die Energie die Einheit kcal und für den Druck bar verwendet.

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Supramolekulare Chemie .....	1
1.2	Wirt-Gast-Systeme .....	2
1.3	Enzymkatalyse .....	4
1.4	Enzymmimetika .....	8
1.5	Ziel der Arbeit .....	11
<b>2</b>	<b>DURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>14</b>
2.1	Synthesen .....	14
2.1.1	Synthese unsymmetrisch substituierten Acetoxyhydroxypinzette <b>11</b> .....	20
2.1.2	Synthese der Gastmoleküle.....	21
2.2	Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Naphthalinpinzetten <b>6</b> und <b>7</b> .....	26
2.2.1	Einleitung.....	26
2.2.2	Rezeporeigenschaften der molekularen Pinzetten <b>6</b> und <b>7</b> im Festkörper.....	29
2.2.2.1	Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette <b>7</b> mit <b>68</b> .....	29
2.2.2.2	Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette <b>7</b> mit <b>69</b> .....	31
2.2.2.3	Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette <b>6</b> mit <b>70</b> .....	33
2.2.3	Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ .....	43
2.2.3.1	Bestimmung der Assoziationskonstante mit neutralen Substraten.....	51
2.2.3.2	Bestimmung der Assoziationskonstante mit kationischen Substraten.....	58
2.2.4	Bestimmung der Assoziationskonstante $K_a$ durch fest-flüssig-Extraktion.....	67
2.2.5	Diskussion der Ergebnisse .....	72
2.2.6	Bestimmung der Reaktionsenthalpie $\Delta H$ und der Reaktionsentropie $\Delta S$ .....	77
2.2.7	Druckabhängige 'single-point' NMR-Analyse .....	87
2.3	Kinetische Analyse der Komplexbildung und -dissoziation .....	96
2.3.1.1	Einleitung.....	96
2.3.1.2	Beschreibung der temperaturabhängigen $^1\text{H}$ -NMR-Spektren .....	102
2.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse .....	126
2.3.2	Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen.....	128
2.3.2.1	Durchführung der Experimente und Resultate .....	128
2.3.2.2	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick .....	139
2.3.3	UV/VIS-spektroskopische Untersuchung des Komplexes von <b>7@105</b> .....	141

---

2.3.3.1	Einleitung.....	141
2.3.3.2	Durchführung der Versuche .....	146
2.3.3.3	Diskussion der Ergebnisse .....	153
2.3.4	UV/VIS-spektroskopische Untersuchung von <b>7@109</b> und <b>7@70</b> .....	155
2.3.5	Diskussion der Ergebnisse .....	158
2.4	Katalyse .....	160
2.4.1	Berechnungen zur Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien <b>60</b> .....	161
2.4.2	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts <b>12</b> .....	165
2.4.2.1	Allgemeines .....	165
2.4.2.2	Synthese .....	168
2.4.2.3	Assoziationskonstanten.....	168
2.4.2.4	Kinetik der <i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion .....	170
2.4.2.4.1	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion von <b>12</b> mit und ohne <b>26</b> .....	171
2.4.2.5	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts <b>12</b> mit <b>6</b> bzw. <b>7</b> .....	178
2.4.2.6	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach der Michaelis-Menten-Kinetik .....	186
2.4.2.6.1	Auswertung von $k_2$ nach der Michaelis-Menten-Kinetik .....	189
2.4.2.6.2	$k_2$ nach Michaelis-Menten ohne Berücksichtigung der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion.....	193
2.4.2.6.3	Bestimmung von $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der Inhibierung durch Fumarsäuredinitril <b>13</b> .....	198
2.4.2.6.4	Bestimmung von $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion .....	200
2.4.2.6.5	Bestimmung von $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion.....	202
2.4.2.7	Diskussion der Ergebnisse .....	208
2.4.3	Menschutkin-Reaktion.....	210
2.4.3.1	Einleitung.....	210
2.4.3.2	Assoziationskonstanten.....	216
2.4.3.3	Kinetik der Menschutkin-Reaktion.....	217
2.4.3.4	Berechnung von $k_1$ von <b>16</b> - <b>24</b> mit <b>15</b> in mit und ohne <b>26</b> .....	217
2.4.3.4.1	Berechnung von $k_1$ von <b>21</b> mit Methyljodid <b>15</b> in Gegenwart von <b>7</b> .....	228
2.4.3.4.2	Berechnung von $k_2$ von <b>16</b> , <b>19</b> , <b>20</b> , <b>24</b> mit Methyljodid <b>15</b> mit <b>7</b> .....	248
2.4.3.5	2-Cyanpyrazin mit Ethyljodid .....	251
2.4.3.6	Zusammenfassung .....	252

2.4.3.7	Diskussion der Ergebnisse .....	255
2.4.4	Cyclovoltammetrie des Komplexes von <b>7</b> mit <b>70</b> und <b>69</b> .....	260
<b>3</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>265</b>
3.1	Synthesen .....	265
3.2	Supramolekulare Eigenschaften .....	266
3.3	Katalyse .....	274
3.4	Ausblick .....	279
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>280</b>
4.1	Allgemeines .....	280
4.2	Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden .....	281
4.3	Synthesen .....	283
<b>5</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>304</b>
5.1	Kristallstrukturdaten .....	304
5.1.1	Komplex <b>68@7</b> der Diacetoxypinzette <b>7</b> mit 1,4-Dicyanbenzol <b>68</b> .....	304
5.1.2	Komplex von <b>7</b> mit <b>69</b> mit eingeschlossenem Chloroform <b>69 · CHCl<sub>3</sub>@7</b> .....	306
5.1.3	Komplex der Naphthalinpinzette <b>6</b> mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol <b>70@7</b> .....	309
5.2	Daten der thermodynamischen Parameter mittels <sup>1</sup> H-NMR bestimmt .....	311
5.3	Titrationen .....	312
5.4	‘Single point’ Analyse mit korrigierten <i>K<sub>a</sub></i> -Werte .....	338
5.4.1	Komplexe der molekularen Pinzetten <b>6</b> und <b>7</b> mit 1,4-Dicyanbenzol <b>68</b> .....	340
5.4.2	Komplexe der molekularen Pinzetten <b>6</b> und <b>7</b> mit p-Benzochinon <b>30</b> .....	342
5.4.3	Komplexe der molekularen Pinzetten <b>6</b> und <b>7</b> mit 1,4-Dicyanbenzol <b>68</b> .....	344
5.4.4	Komplexe der molekularen Pinzetten <b>6</b> und <b>7</b> mit <b>71</b> .....	346
5.5	Hochdruckexperimente .....	348
5.6	Dynamik .....	353
5.6.1	Diacetoxypinzette in Toluol .....	353
5.7	Kinetik .....	354
5.7.1	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion .....	354
5.7.1.1	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach 1. Ordnung ohne Diacetatspacer <b>26</b> .....	354
5.7.1.2	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach 1. Ordnung mit Diacetatspacer <b>26</b> .....	357
5.7.2	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach 1. Ordnung in Gegenwart von <b>6</b> bzw. <b>7</b> .....	360
5.7.2.1	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach 1. Ordnung mit <b>7</b> .....	360
5.7.2.2	<i>Retro</i> -Diels-Alder-Reaktion nach 1. Ordnung mit <b>6</b> .....	363

---

5.7.3	Menschutkin-Reaktion verschiedener Pyridinderivate mit Methyljodid.....	365
5.7.3.1	Menschutkin-Reaktion von Chinolin <b>19</b> mit <b>15</b> mit und ohne <b>26</b> .....	365
5.7.3.2	Menschutkin-Reaktion von Chinoxalin <b>20</b> mit <b>15</b> mit und ohne <b>26</b> .....	372
5.7.3.3	Menschutkin-Reaktion von Pyridin <b>16</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	377
5.7.3.4	Menschutkin-Reaktion von Pyrazin <b>17</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	383
5.7.3.5	Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyridin <b>23</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	388
5.7.3.6	Menschutkin-Reaktion von 3-Cyanpyridin <b>22</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	392
5.7.3.7	Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin <b>21</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	396
5.7.3.8	Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin <b>18</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	400
5.7.3.9	Menschutkin-Reaktion von 4-Picolin <b>24</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	406
5.7.4	Menschutkin-Reaktion von Chinolin <b>19</b> , <b>20</b> , <b>16</b> und <b>24</b> mit <b>7</b> .....	410
5.7.4.1	Menschutkin-Reaktion von Chinolin <b>19</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	410
5.7.4.2	Menschutkin-Reaktion von Chinoxalin <b>20</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	413
5.7.4.3	Menschutkin-Reaktion von Pyridin <b>16</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	416
5.7.4.4	Menschutkin-Reaktion von 4-Picolin <b>24</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	418
5.7.5	Menschutkin-Reaktion von Pyrazin <b>16</b> – <b>24</b> in Gegenwart von <b>7</b> .....	421
5.7.5.1	Menschutkin-Reaktion von Pyrazin <b>17</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	421
5.7.5.2	Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin <b>18</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	425
5.7.5.3	Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyridin <b>23</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	428
5.7.5.4	Menschutkin-Reaktion von 3-Cyanpyridin <b>22</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	431
5.7.5.5	Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin <b>21</b> mit Methyljodid <b>15</b> .....	435
<b>6</b>	<b>LITERATUR</b> .....	<b>438</b>

## 1 Einleitung

### 1.1 Supramolekulare Chemie

Die molekulare Chemie, die Chemie der kovalenten Bindungen, beschäftigt sich mit den Regeln, die für Struktur, Eigenschaften und die Umwandlung molekularer Spezies maßgebend sind. Die supramolekulare Chemie kann als Chemie „jenseits des Moleküls“ bezeichnet werden.<sup>[1-5]</sup> Im Vordergrund stehen hierbei organisiertere, komplexe Einheiten, die entstehen, wenn zwei oder mehrere chemische Spezies durch zwischenmolekulare Kräfte miteinander wechselwirken. Die gebildeten supramolekularen Einheiten werden als Super- oder Übermoleküle bezeichnet. Vereinfacht gesagt: Was für Moleküle Atome und kovalente Bindungen darstellen, sind für Übermoleküle Moleküle und zwischenmolekulare Kräfte. Bereits in den dreißiger Jahren wurde der Begriff des Übermoleküls eingeführt, um höher organisierte Einheiten zu beschreiben.<sup>[6]</sup> Der größere an einer supramolekularen Einheit bestehende Partner wird als Rezeptor oder Wirt, der kleinere als Substrat oder Gast bezeichnet.

Der Bindung eines Substrats geht die molekulare Erkennung voraus. Gut veranschaulicht werden kann das Prinzip der Erkennungsvorgänge anhand von Enzym-Substrat-Komplexen. Lange ist bekannt, daß enzymatisch gesteuerte Reaktionen in Enzymkavitäten ablaufen und daß sich die umzusetzenden Moleküle dort einnisten bzw. umschlossen und damit abgetastet werden (molekulare Erkennungsprozesse). Nur das exakt passende, komplementäre „Gastmolekül“ wird wie ein Schlüssel vom Schloß aufgenommen, in die richtige Lage gebracht und vom Enzym umgesetzt. Emil Fischer bezeichnete den Vorgang im Jahr 1894 als Schlüssel-Schloß-Prinzip.<sup>[7,8]</sup> Neben der Geometrie des Substrats sind auch die passenden, elektronischen Voraussetzungen zu erfüllen. Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel:

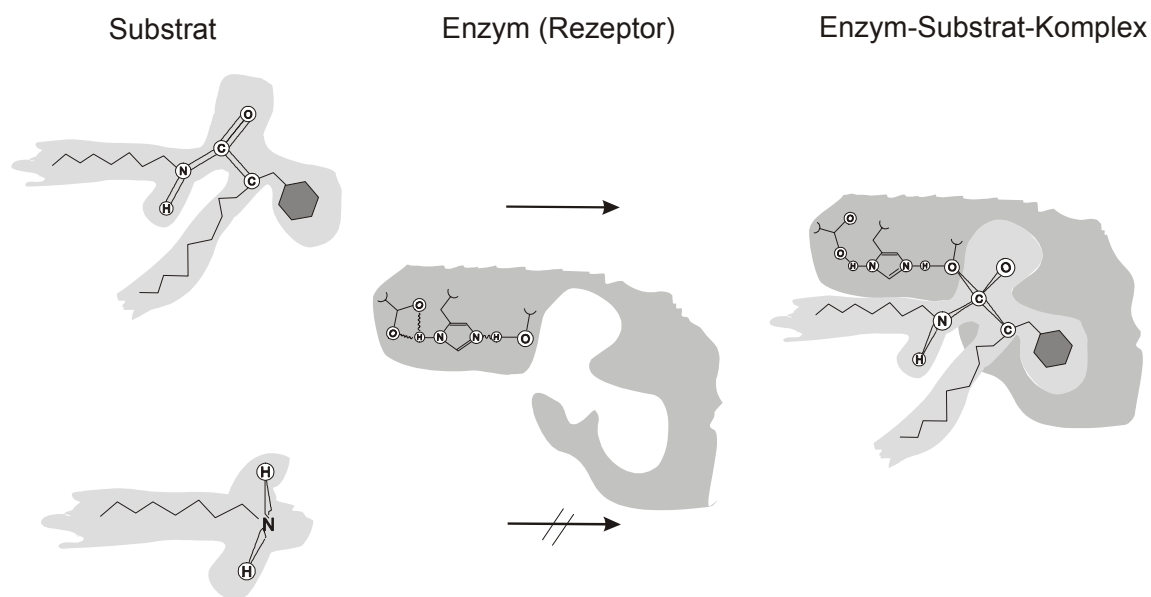


Abb. 1.1: Schlüssel-Schloß-Prinzip nach Emil Fischer am Beispiel eines Enzym-Substrat-Komplexes.

Wesentliche Beiträge zur Erklärung derartiger Erkennungsvorgänge haben Lehn<sup>[1-3]</sup>, Diederich<sup>[9]</sup>, Vögtle<sup>[10]</sup> u. a. erbracht.

## 1.2 Wirt-Gast-Systeme

Früher beschäftigte sich die organische Chemie vorrangig mit dem Aufbau von konvexen Molekülgerüsten und mit der Betrachtung der Moleküle von außen. Seit einigen Jahren stehen auch die konkaven Molekülbereiche, die Kavitäten, im Vordergrund der Forschung: Hohlräume, Nischen und Taschen in großen Molekülen.<sup>[11]</sup>

Synthetische Rezeptormodelle und Enzym-analoge Moleküle tragen zum Verständnis dieser auch medizinisch relevanten Erkennungs- und Enzym-Reaktionen bei. Eine Anwendung ist zum Beispiel die Replikationsinhibierung bei einer Krebs-Chemotherapie durch Einlagerung pharmakologisch wirksame Moleküle zwischen die Helixwindungen der DNA.<sup>[4]</sup>

Auch in der Industrie wird die Bildung von Einschlußverbindungen ausgenutzt, z.B. zur Trennung von *n*- und *iso*-Paraffinen. Eine Abtrennung von *n*-Paraffinen ist bisher nur zur Qualitätsverbesserung notwendig, etwa zur Erhöhung der Oktanzahl einer Benzinfraktion oder zur Stockpunktserniedrigung von Schmier- und Heizölen. Harnstoff bildet mit *n*-Paraffinen in einer exothermen Reaktion kristalline Einschlußverbindungen, sogenannte Clathrate, deren intramolekulare Bindungskräfte ausschließlich auf van der Waals-



Wechselwirkungen basieren. Die Clathrate werden zur Freisetzung der *n*-Paraffine und zur Harnstoffrückgewinnung auf 75°C erhitzt oder mit 75°C heißem Wasser gespalten.<sup>[12,13]</sup>

Weitere Wirtverbindungen mit konkaver Kavität sind: Cyclodextrine,<sup>[14]</sup> Kronenether,<sup>[15]</sup> Cryptanden,<sup>[1,16,17]</sup> Calixarene<sup>[18,19]</sup> und bestimmte Cyclophane.<sup>[20,21]</sup> Sie bilden sowohl im gelösten als auch im festen Zustand stabile Einschlußverbindungen. Voraussetzungen für die Bildung stabiler Wirt-Gast-Komplexe sind neben der entsprechenden Geometrie, elektrostatische Wechselwirkungen, die, je nachdem ob sie zwischen elektrisch neutralen oder geladenen Molekülen auftreten, unterschiedlich stark sind.

Bei der Untersuchung von Reaktionen, unter anderem auch zur Komplexbildung, mit Biomolekülen, Proteinen und Enzymen, kann der Einfluß von Druck auf deren Struktur und Reaktionen sehr groß sein.<sup>[22,23]</sup> Bei der Reaktion eines all- $\beta$  Proteins wird beim Übergang vom ungefalteten zum nativ gefalteten Zustand ein Reaktionsvolumen von  $+41.4 \pm 2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  gefunden.<sup>[24]</sup> Große Effekte wurden für Reaktionen beobachtet, bei denen Atome oder Moleküle in die leere Kavität gepreßt wurden, so daß das Reaktionsvolumen sehr negativ wird. Beispiele hierfür sind der Einschluß von Helium in der Kavität von Buckminster Fullerenen  $\text{C}_{60}$  bei 2.5 kbar and 600°C<sup>[25-27]</sup> und der Einschluß von drei Molekülen Acetonitril in der Kavität eines Hemicarceranden von Cram bei 11.5 kbar und 110°C.<sup>[28-30]</sup> Weitere Daten zu Reaktionsvolumina bei der Bildung von Wirt-Gast-Komplexen zwischen Kronenethern bzw. Kryptanden und Alkalimetallionen, deren Volumen aufgrund der Desolvatation vor der eigentlichen Komplexbildung positiv sind, bzw. *Tert*-butylammonium Ionen, deren Volumina negativ sind, da diese lipophilen Gäste nicht solvatisiert sind, wurden bereits veröffentlicht.<sup>[31,32]</sup> Im Komplex von primären Ammoniumionen mit Calixarenen werden drei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen des Wirts ausgebildet, aus der eine Volumenkontraktion resultiert. Reaktionsvolumina zwischen  $-20$  und  $+20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  werden für den Einschluß von kleineren Gastmolekülen in einer Cyclodextrin-Kavität bzw. für längliche Moleküle in einem Band, bestehend aus Cyclodextrin-Einheiten, gefunden.<sup>[23,33]</sup>

Untersuchungen zu Struktur und thermodynamischen Parametern von Wirt-Gast- (Rezeptor-Substrat)-Komplexen haben gezeigt, daß die nicht-kovalenten Wechselwirkungen auf Wasserstoffbrückenbindungen,<sup>[34-36]</sup> Ion-Ion-,<sup>[37]</sup> Aren-Aren-Wechselwirkungen ( $\pi$ - $\pi$ , CH- $\pi$ , Kation- $\pi$ )<sup>[38-46]</sup> bzw. auf hydrophoben Wechselwirkungen in wäßrigem Medium<sup>[47-50]</sup> beruhen und für Struktur und Bildung des Übermoleküls verantwortlich sind. Die Komplexstabilität beruht in den meisten Fällen auf einem Enthalpiegewinn ( $\Delta H < 0$ ), während die Reaktionsentropie sowohl negativ ( $\Delta S < 0$ ), was auch für die Assoziation erwartet wird, als

auch positiv sein kann ( $\Delta S > 0$ ), wenn vor der eigentlichen Komplexbildung zunächst durch Desolvatation Lösungsmittelmoleküle aus der Kavität austreten.<sup>[51-54]</sup> Die Reaktionsentropie wird, wie später gezeigt wird, auch noch durch weitere Faktoren wie z.B. die Substratmobilität in der Rezeptorkavität bestimmt.

### 1.3 Enzymkatalyse

Im frühen 19. Jahrhundert wurde bei medizinischen Untersuchungen entdeckt, daß die Fleischverdauung durch Magensekrete, bzw. die Umwandlung von Stärke zu Zucker durch Speichel oder verschiedene Pflanzenextrakte auf die katalytische Aktivität in biologischen Systemen zurückzuführen ist. Daraufhin wurden viele biologische Reaktionen beschrieben, die auf Enzymkatalyse basieren. Um 1850 entdeckte Louis Pasteur, daß die Umwandlung von Zucker zu Alkohol durch Hefe von Fermenten katalysiert wird. Er nahm an, daß diese Fermente - 1878 von Friedrich Wilhelm Kühne als Enzyme bezeichnet - nicht von der Struktur lebender Hefezellen zu trennen seien. Diese Annahme hielt sich über viele Jahre, bis 1897 Eduard Buchner die für die alkoholische Gärung verantwortlichen Enzyme in löslicher, aktiver Form aus Hefezellen extrahieren konnte. Diese Entdeckung bewies, daß Enzyme, die einen wichtigen, energieliefernden Stoffwechselvorgang katalysieren, auch getrennt von lebenden Zellen ihre Aktivität beibehalten.<sup>[55,56]</sup>

Enzyme sind Katalysatoren mit Proteinen als Grundbaustein, sie beschleunigen spezifisch chemische Reaktionen. Wie alle Katalysatoren beeinflussen sie die Lage des Gleichgewichts nicht, auch werden sie während der Reaktion unter idealen Bedingungen nicht verbraucht.

Im Gegensatz zu einer Temperaturerhöhung, die die Anzahl energiereicher, reaktionsfähiger Moleküle erhöht, erniedrigt ein Katalysator die Aktivierungsenergie  $E_a$  (siehe Abb. 1.2). Katalysatoren erlauben somit eine schonende, hochselektive Beschleunigung von Reaktionen.

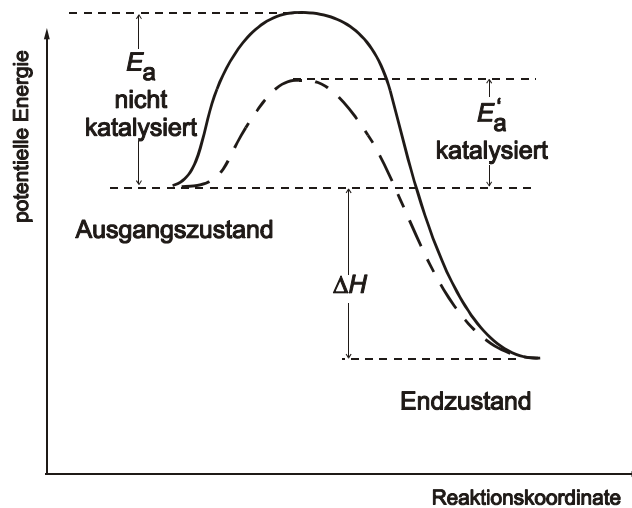
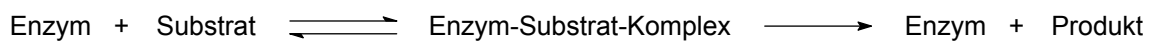


Abb. 1.2: Aktivierungsenergie der katalysierten (---) und der unkatalysierten Reaktion (—).

Bei einer katalysierten Reaktion verbindet sich der Katalysator zunächst mit einem der Reaktanden und bildet einen neuen Komplex, wobei die Aktivierungsenergie der nachfolgenden Reaktion herabgesetzt und somit der Übergangszustand energetisch viel niedriger liegt als bei der nicht katalysierten Reaktion. Der Komplex reagiert weiter zum Produkt. Danach wird der Katalysator freigesetzt und steht für einen weiteren Zyklus zur Verfügung.

Die enzymatische Katalyse zeigt ähnliche Schritte:



Details zur Michaelis-Menten Kinetik siehe auch Kapitel 2.4.2.6, (S. 186).<sup>[57-59]</sup>

Am Beispiel der Hydrolyse von spezifischen Peptiden durch Chymotrypsin soll der katalytische Weg ausführlich beschrieben werden:

Die hydrophobe Bindungsgruppe des Peptidsubstrats fügt sich in die hydrophobe Bindungstasche des aktiven Zentrums des Chymotrypsins unter Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes, ein. Damit gelangt die zu spaltende Peptidgruppe in die Nähe einer Hydroxylgruppe im aktiven Zentrum des Enzyms. Als erstes Produkt verläßt ein primäres Amin die Enzymtasche, während die Acylgruppe noch kovalent an das Enzym gebunden bleibt (Abb. 1.3 und Abb. 1.4).

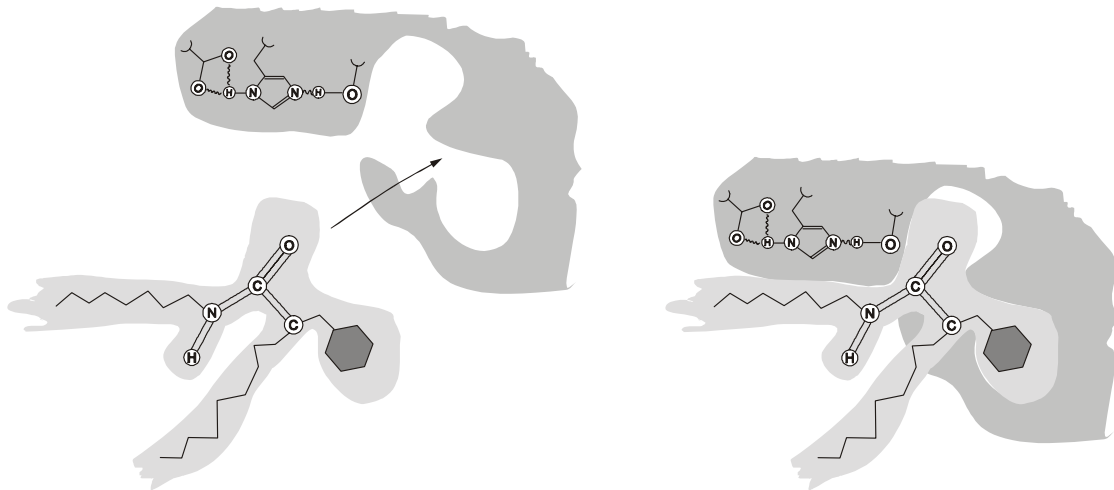


Abb. 1.3: Substrat diffundiert an das Enzym unter Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes.

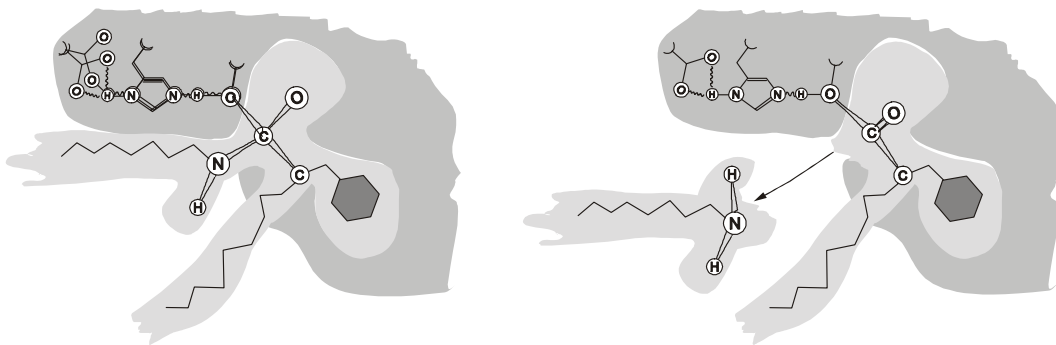
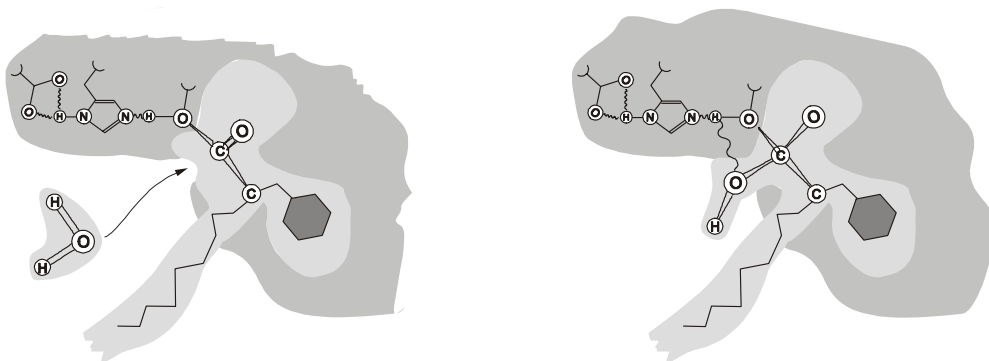


Abb. 1.4: Nach Substratspaltung verläßt das erste Produkt, ein primäres Amin, das Enzym.

Im dritten Schritt wird die Esterfunktion unter Bildung des entsprechenden Carboxylatanions hydrolysiert:



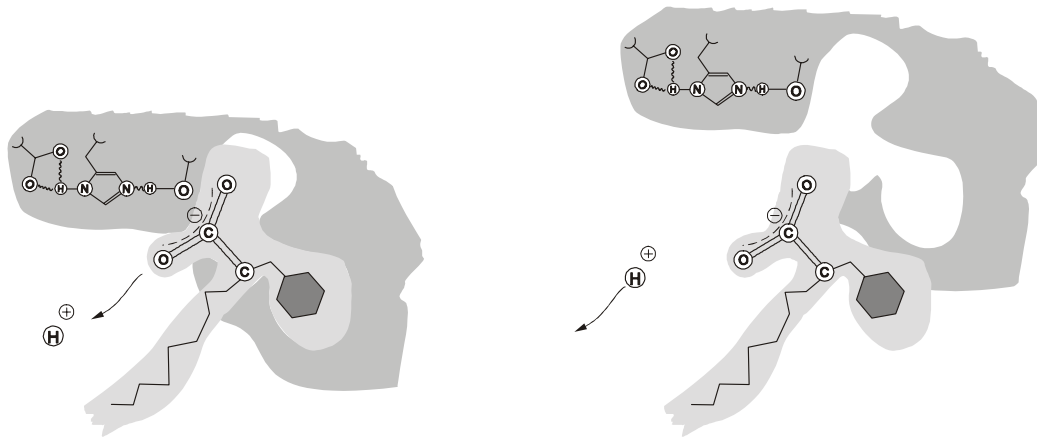


Abb. 1.5: Nucleophiler Angriff eines Wassermoleküls an der Enzym-Substrat-Esterfunktion. Die Acylbindung zum Enzym wird gespalten. Das zweite Produkt verläßt das Enzym.

Nachdem das Produkt das Enzym verlassen hat, steht das Enzym für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung. Die Lebenszeit des Katalysators kann durch die Zyklenzahl wiedergegeben werden (*ttn*, total turnover number).

$$ttn = \frac{\text{Stoffmenge Produkt}}{\text{Stoffmenge verbrauchtes Enzym}} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Die Zyklenzahl liegt für Enzyme oft um Größenordnungen höher als für chemische Katalysatoren.<sup>[58,60-62]</sup>

Kommt es zur Produktinhibierung, d. h. das Produkt wird vom Enzym sehr stark gebunden, so nimmt die Aktivität bzw. Reaktionsgeschwindigkeit erheblich ab. Dabei wird zwischen kompetitiver und nicht-kompetitiver Produktinhibierung unterschieden. Kompetitive Inhibierung liegt dann vor, wenn das Substrat mit dem Produkt um das aktive Zentrum konkurriert, das Substratmolekül jedoch nicht mehr weiter umgewandelt werden kann. Bei einer nicht-kompetitiven Inhibierung wird der Inhibitor nicht am aktiven Zentrum, sondern an einer anderen Stelle des Enzyms gebunden. Daraus resultiert eine Änderung der Konformation des Enzymmoleküls, die mit einer reversiblen Unwirksamkeit des katalytischen Zentrums einhergeht.

## 1.4 Enzymmimetika

Da Enzyme hochselektive, stark reaktionsbeschleunigende Katalysatoren darstellen, besteht großes Interesse künstliche Enzyme zu synthetisieren. Dabei bieten viele im Labor dargestellte, supramolekulare Systeme günstige Voraussetzungen, denn Reaktivität und Katalysatoreigenschaften sind ebenfalls wichtige Charakteristika supramolekularer Systeme. Molekulare Rezeptoren mit Bindungsstellen und reaktiven Gruppen können geeignet sein, ein Substrat mit bestimmter Selektivität und Geschwindigkeit zu komplexieren und umzusetzen.

Gelungene „Nachahmungen“ von Enzymen können nützliche, synthetische Katalysatoren liefern. Wie zuvor berichtet, ist die Bildung eines Wirt / Gast-Komplexes die Folge einer sterischen und elektronischen Anpassung der erste wichtige Schritt der enzymatischen Katalyse.<sup>[63]</sup> Um von der Wirt / Gast-Chemie zur biomimetischen Chemie zu gelangen, müssen weitere Kriterien erfüllt werden:

- geeignete Substratorientierung und Stellung funktioneller Gruppen („aktive Zentren“) am Wirt,
- sterische oder elektronische Stabilisierung von Übergangszuständen.

Ungeladene Cyclodextrine erwiesen sich bereits in wässrigem Medium als katalytisch wirksam.<sup>[64-66]</sup>

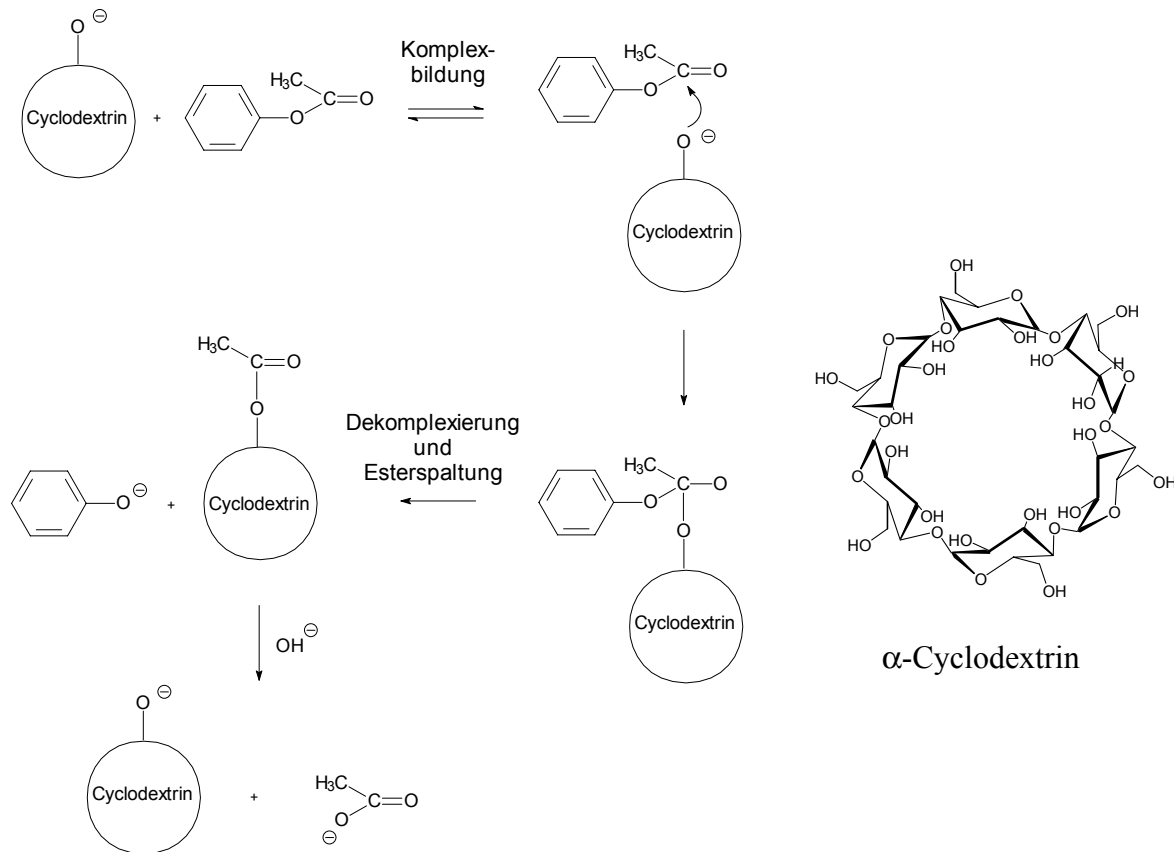


Abb. 1.6: Mechanismus der katalysierten Hydrolyse von Phenylacetat zu Acetat und Phenolat durch ein Cyclodextrin (rechte Seite).

Sie konnten als Modelle für esterspaltende Enzyme eingesetzt werden. Wie bei Enzymen wurde das Estermolekül in der Kavität aufgenommen. Nach der Reaktion, die nur von der freien Öffnung des Hohlraums erfolgen kann (siehe Abb. 1.6), wurde das Substratmolekül an das wässrige Medium abgegeben, womit der Katalysator für einen neuen Zyklus zur Verfügung steht. Allerdings spricht man hier eher von einer Beschleunigung der Transacylierung, da die Hydrolyse des Acyl-Zwischenprodukts wesentlich langsamer verläuft als seine Bildung.<sup>[67,68]</sup>

Thiaminpyrophosphat (TPP) wirkt als essentieller Cofaktor in vielen enzymatischen Reaktionen, in denen C-C-Bindungen geknüpft werden. Die katalytische Wirksamkeit geht vom Thiazoliumring aus.<sup>[69,70]</sup> Viele Reaktionen werden auch durch Zugabe einfacher Thiazoliumsalze in Abwesenheit der Enzyme katalysiert. Von der Arbeitsgruppe von Prof. Diederich wurde eine vollsynthetische Thiazolium-Wirtkomponente synthetisiert, die bei der Benzoinkondensation als Katalysator verwendet werden konnte.

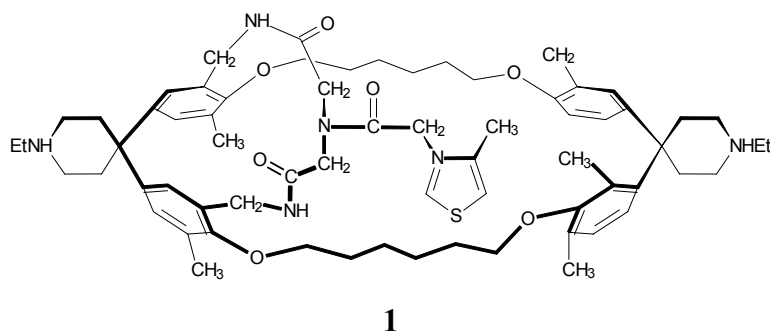
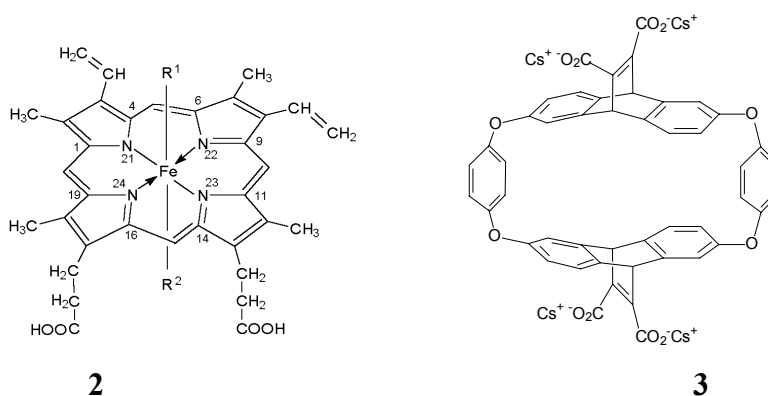


Abb. 1.7: Thiazolium-Wirtkomponente nach Diederich.

Abb. 1.8: Beispiele für künstliche Enzyme: Ein katalytisch aktives Porphyrin-Zentrum **2** und ein Cyclophan **3**.

In Tab. 1.1 sind weitere Beispiele für Enzymmimetika aufgeführt:

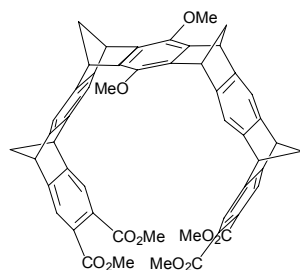
Tab. 1.1: Beispiele für Enzymmimetika.

Wirt-Molekül	katalysierte Reaktion
makrocyclische Polyamine	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hydrolyse von ATP<sup>[71]</sup></li> <li>Aldehyd-Oxidation<sup>[72]</sup></li> </ul>
Porphyrin-Systeme <b>2</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diels-Alder-Reaktion<sup>[73]</sup></li> <li>Acetylierung<sup>[74]</sup></li> <li>Esteraminolyse<sup>[75]</sup></li> </ul>
Macrocyclus <b>3</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>S<sub>N</sub>2-Reaktion (Menschutkin)<sup>[76,77]</sup></li> <li>S<sub>N</sub>2-Reaktion (Methyltransfer)<sup>[20]</sup></li> </ul>
Cyclodextrine	<ul style="list-style-type: none"> <li>Esterspaltung<sup>[67,68]</sup></li> </ul>
Thiazolium-Wirt <b>1</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Benzoinkondensation<sup>[69,78]</sup></li> </ul>
Cyclophane	<ul style="list-style-type: none"> <li>Oxidation von Aldehyd zum Ester<sup>[78,79]</sup></li> </ul>

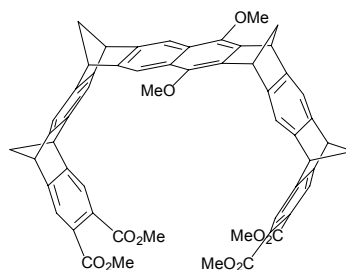


## 1.5 Ziel der Arbeit

Benkhoff<sup>[80]</sup> synthetisierte 1994 erstmals molekulare Pinzetten des Typs:

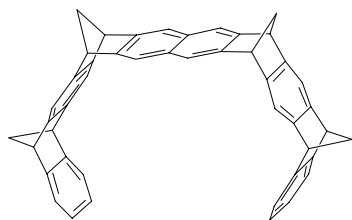


4

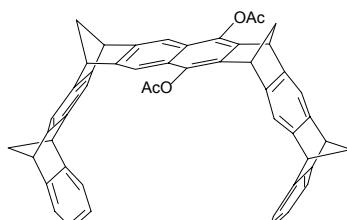


5

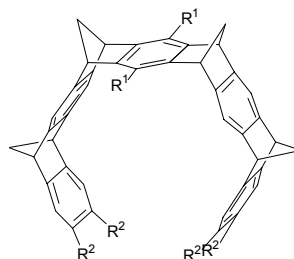
Basierend auf den für die Darstellung dieser Moleküle durchgeführten repetitiven, hochstereoselektiven Diels-Alder-Reaktionen gelang Burkert<sup>[81]</sup> die Synthese der molekularen Naphthalinpinzetten **6** und **7**. Die unsubstituierte Pinzette, mit einem Benzolmittelbaustein (Spacer), wurde von Kamieth<sup>[82]</sup> und substituierte Benzolpinzetten wurden von Baumann<sup>[83]</sup> und Wigger<sup>[84]</sup> erfolgreich synthetisiert.



6



7

8  $R^1 = R^2 = H$ 9  $R^1 = OAc, R^2 = H$ 10  $R^1 = OAc, R^2 = OMe$ 

Nach den ersten von Benkhoff gefundenen Einschlußverbindungen der Makrocyclen mit kleineren Molekülen, wie z. B. Cyclohexan, untersuchten Burkert und Kamieth die supramolekularen Eigenschaften pinzettenartiger Moleküle.

In dieser Arbeit sollten zunächst die am Mittelbaustein unsubstituierte Naphthalinpinzette **6** und die substituierte Diacetoxynaphthalinpinzette **7** synthetisiert werden. Von Interesse war hier die Komplexbildung von **6** und **7** mit aromatischen und nicht aromatischen Substraten. Dabei sollten für die Analyse der Komplexbildung neben der <sup>1</sup>H-NMR-Titration auch

UV/VIS-, Festkörper-NMR- und Hochdruck-NMR-spektroskopische Methoden verwendet werden.

Das Komplexierungsverhalten der Pinzetten sollte außerdem in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen am Mittelbaustein untersucht werden. Voraussetzung ist die Synthese der unsymmetrisch substituierten Pinzette Acetoxyhydroxypinzette **11**, die als Ausgangsprodukt zur Funktionalisierung am Mittelbaustein dienen kann.

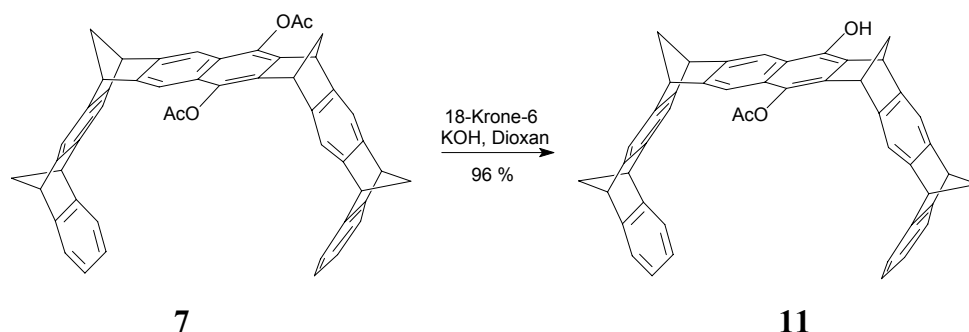
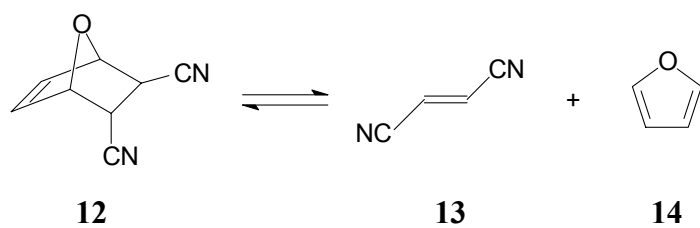


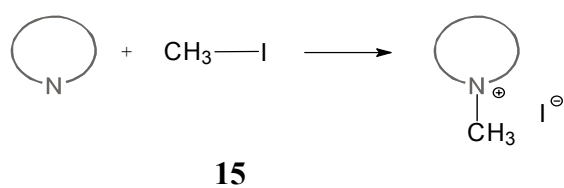
Abb. 1.9: Synthese der Hydroxyacetoxy-pinzette **11**.

Des weiteren sollte der Einfluß der Pinzetten auf die Geschwindigkeit von Reaktionen überprüft werden, an denen aromatische und kationische Substrate teilnehmen, da Untersuchungen von Burkert<sup>[81]</sup> und Kamieth<sup>[82]</sup> zeigten, daß derartige Substrate besonders gut komplexiert werden. Als Modellreaktionen dienen die *Retro*-Diels-Alder- und die Menschutkin-Reaktion mit verschiedenen Nucleophilen.

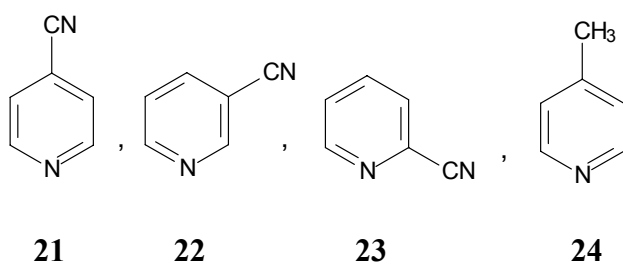
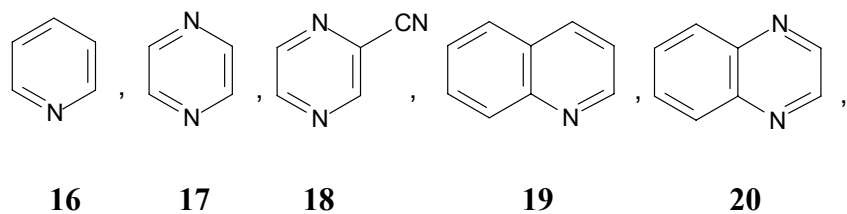
*Retro*-Diels-Alder-Reaktion:



Menschutkin-Reaktion:



mit :



## 2 Durchführung

### 2.1 Synthesen

Die molekularen Naphthalinpinzetten wurden nach den von Burkert<sup>[81]</sup> und Kamieth<sup>[82]</sup> beschriebenen Methoden dargestellt. Sie sind formal ein Verbund aus Aren- und Norbornadieneinheiten, die aus zwei Bausteinen bestehen: Der bis(norbornadien)annelierte Naphthalinspacer, je nach funktioneller Gruppe als Naphthalinspacer **25** oder Diacetatspacer **26** bezeichnet, bildet die zentrale Einheit und Bis(exomethylen)-benzonorbornadien **27** die Pinzettenarme.

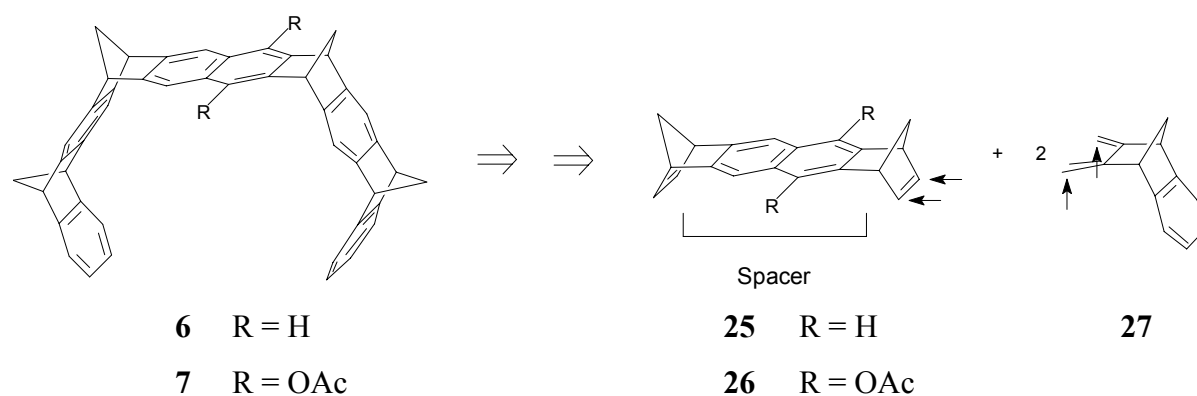


Abb. 2.1: Synthese der molekularen Pinzetten **6** und **7**.

Zunächst wurden die Spacereinheiten **25** und **26** über die folgende sieben- bzw. achtstufige Synthesesequenz erhalten.

Das Diels-Alder-Addukt **28** wird durch eine stereoselektive [4+2]-Cycloaddition von Cyclopentadien **29** mit *p*-Benzochinon **30** synthetisiert.<sup>[80,85]</sup> Das Bis(exomethylen)-norbornadien **31** wird durch Addition von Cyclopentadien **29** mit 1,4-Dichlorbuten **32** und durch anschließende basische Eliminierung von Chlorwasserstoff erhalten.<sup>[80,86,87]</sup> Die Diels-Alder-Addition von **28** mit **31** ergibt die Vorstufe des Mittelbausteins **33**, aus dem nach anschließender DDQ-Oxidation **34** synthetisiert wird.

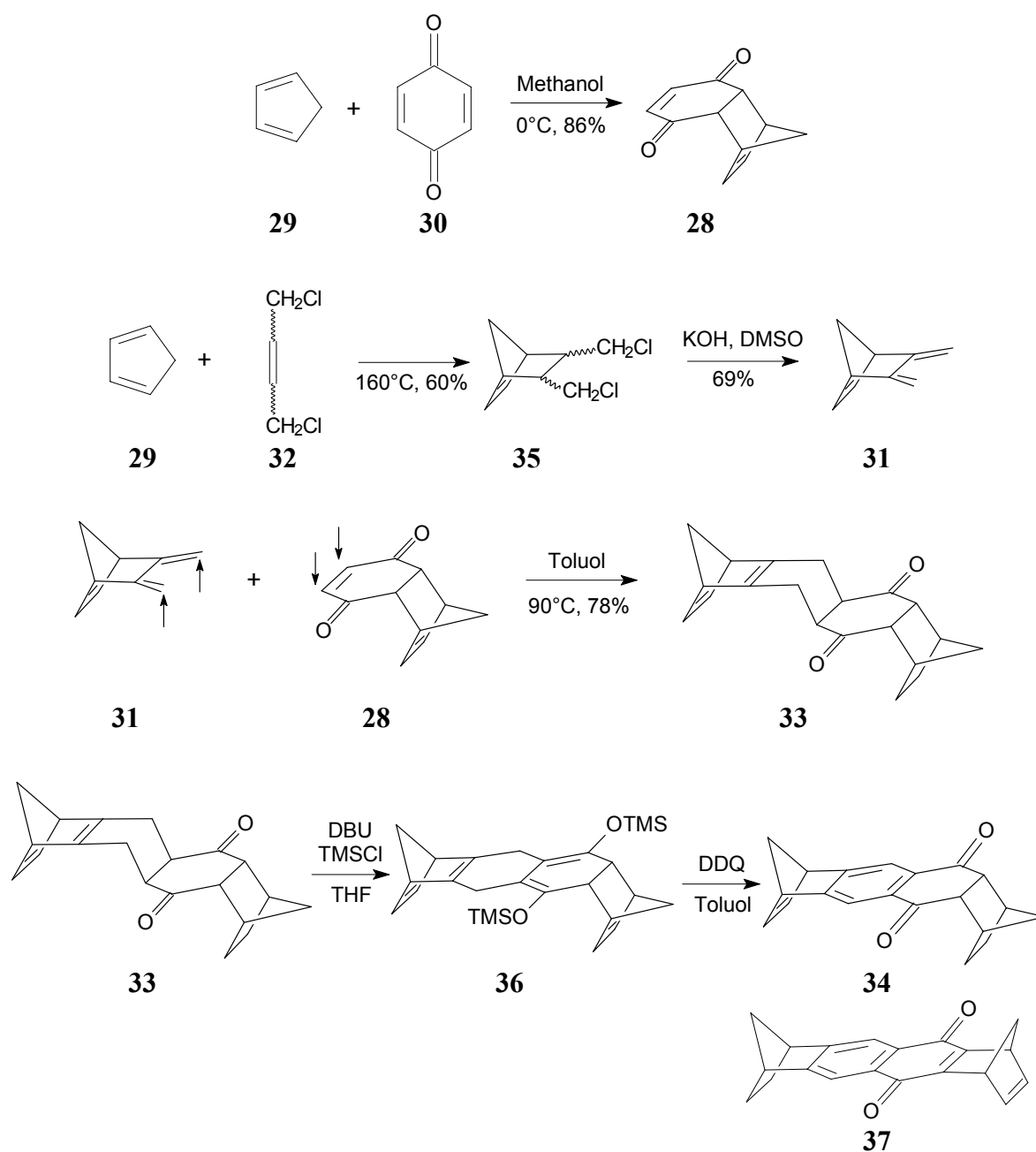


Abb. 2.2: Synthese des Dions **34** nach Benkhoff.<sup>[80,87]</sup> Das Verhältnis **34** : **37** beträgt 3 : 1.

Die Ausbeute über die letzten beiden Schritte zu **34** beträgt 48%.

Die Vorstufe des Spacers sowohl für die Naphthalinpinzette **6** als auch für die Diacetoxy-naphthalinpinzette **7** ist das Dion **34**.

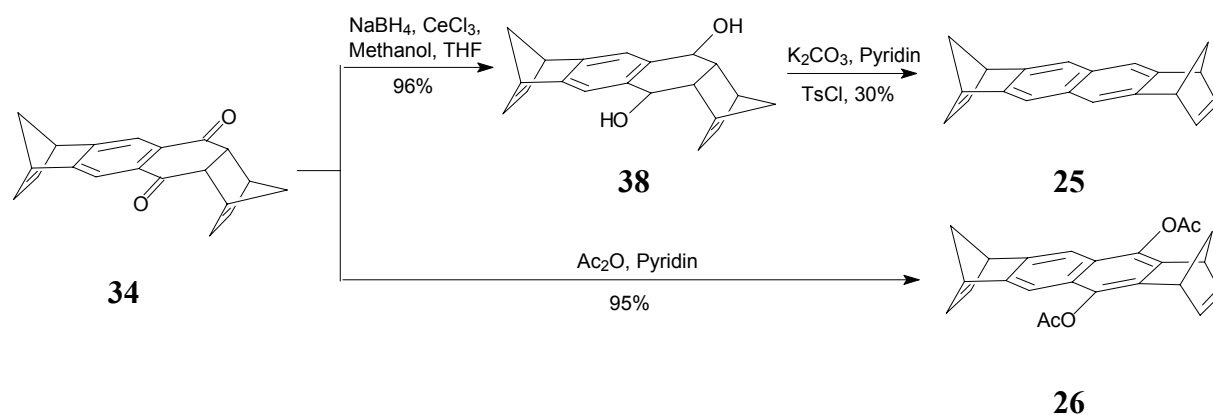
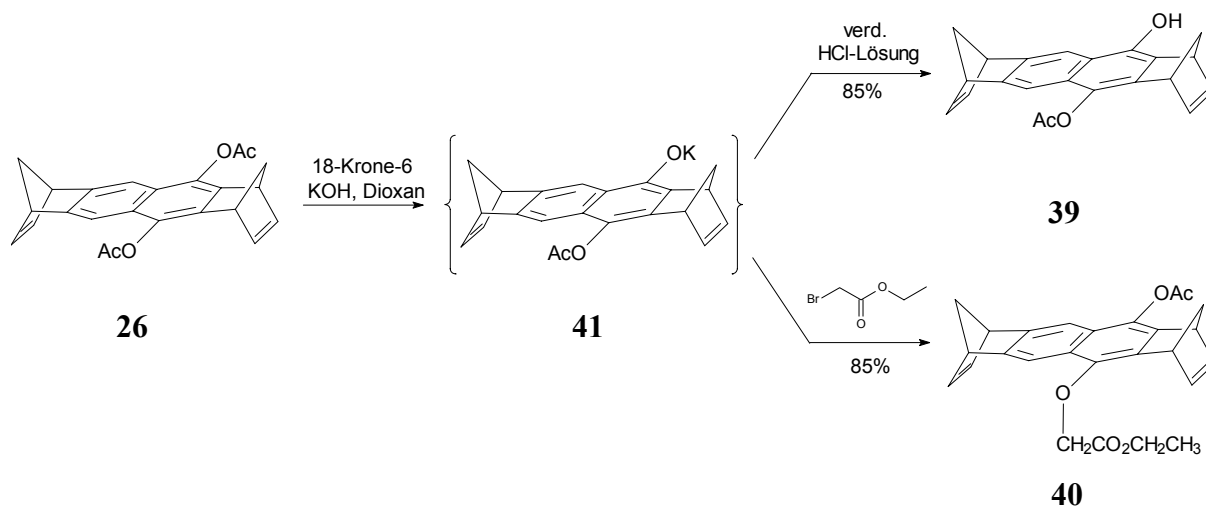


Abb. 2.3: Synthese der Spacerbausteine **25** und **26**.

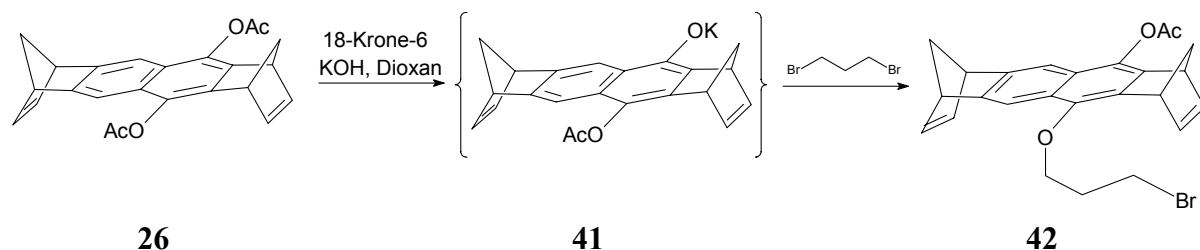
Nach wiederholter Durchführung der von Burkert<sup>[81]</sup> beschriebenen Eliminierung der beiden OH-Gruppen von **38** durch Umsetzung mit Tosylchlorid und Pyridin /  $\text{NEt}_3$  als Basen konnten lediglich 15% **25** erhalten werden. Bei der Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base wurde die Ausbeute auf 30% gesteigert.

Die spezifische Hydrolyse einer Acetatfunktion ließ sich durch die Umsetzung von **26** mit 4 Moläquivalenten KOH und 1.5 Moläquivalenten 18-Krone-6 in Dioxan erreichen. Unter diesen Bedingungen wird das Phenolatanion von **39** gebildet, bei dem die Hydrolyse der zweiten Acetatgruppe durch die negative Ladung am Sauerstoffatom gegenüber der Hydrolyse der ersten Acetatfunktion von **26** verlangsamt wird.

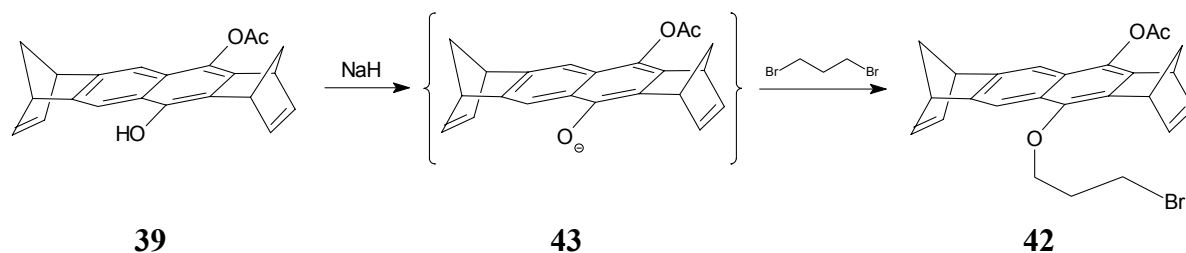
Ausgehend von **26**, konnten weitere modifizierte Spacermoleküle synthetisiert werden. Der Essigsäureacetoxyspacer **40** wurde in einem Eintopf-Verfahren erhalten. Die Hydrolyse von **26** führt zum Kaliumphenolat **41**, das *in situ* mit Bromessigsäureethylester zu **40** weiterreagiert.

Abb. 2.4: Darstellung der unsymmetrisch substituierten Spacer **39** und **40**.

Auf gleiche Art und Weise wurde der Spacer **42** mit einer 3-Brompropyl-Seitenkette erhalten. Die Zwischenstufe, der *acetoxy*-*hydroxy*-substituierte Spacer **39** wurde ebenfalls nicht isoliert. Die Ausbeute an **42** bei der einstufigen Synthese betrug 54%.

Abb. 2.5: Darstellung von **42** ausgehend von **26**.

**42** konnte in etwas höherer Ausbeute erhalten werden, indem **39** direkt eingesetzt wurde. Die Hydroxygruppe wurde mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert und anschließend mit 1,3-Dibrompropan zur Reaktion gebracht. Die Ausbeute konnte auf 75% gesteigert werden.

Abb. 2.6: Darstellung von **42** ausgehend von **39**.

Die Gesamtausbeute beträgt bei der zweistufigen Synthese 61%, während sie bei der einstufigen nur bei 54% liegt.

Der Seitenbaustein wurde analog der von Kamieth und Wigger modifizierten sechsstufigen Synthese nach Butler und Snow<sup>[88]</sup> erhalten.

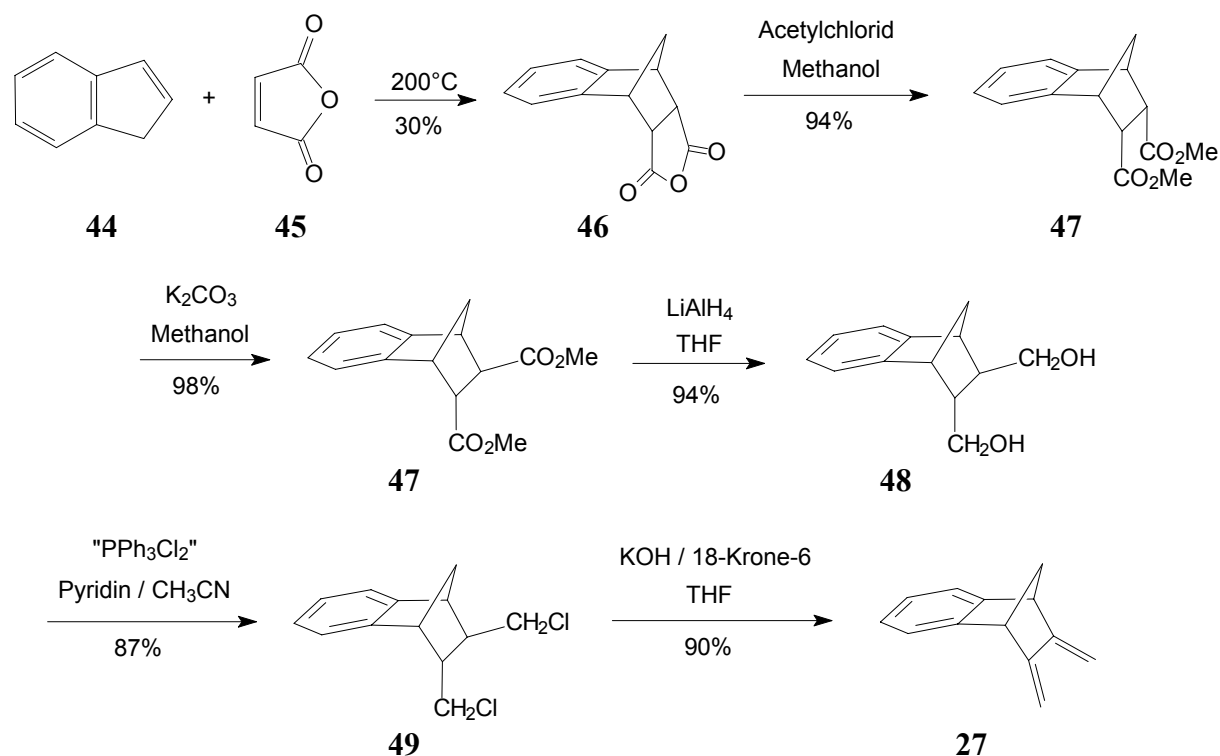


Abb. 2.7: Synthese des Diens nach Kamieth und Wigger<sup>[82,84]</sup>.

Um die Pinzetten **6** und **7** zu erhalten, werden im folgenden Syntheseabschnitt zwei Moläquivalente **27** und ein Moläquivalent **25** bzw. **26** durch eine zweifache Diels-Alder-Reaktion bei erhöhter Temperatur ( $160^{\circ}\text{C}$ ) und einer Reaktionszeit von sechs Tagen in Gegenwart von Triethylamin in Toluol zur Reaktion gebracht (siehe Abb. 2.1, S. 14). Durch anschließende Oxidation von **50** bzw. **51** mit DDQ werden die molekularen Pinzetten **6** bzw. **7** erhalten.



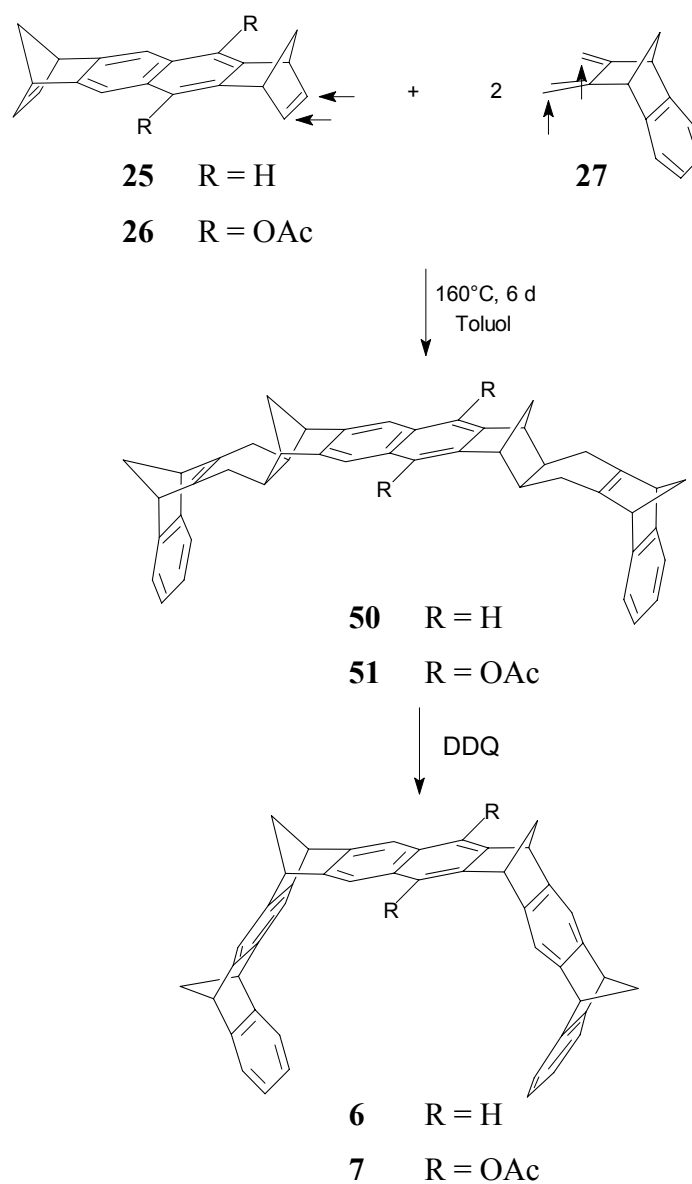


Abb. 2.8: Darstellung der Bisaddukte **50** und **51** mit anschließender Oxidation zu den molekularen Pinzetten **6** (43% Ausbeute über den letzten Syntheseschritt) und **7** (73%).

### 2.1.1 Synthese der am Mittelbaustein unsymmetrisch substituierten Acetoxyhydroxypinzette **11** ausgehend von der Diacetoxypinzette **7**

Die Synthese der am Mittelbaustein unsymmetrisch substituierten Pinzette wurde bereits von Burkert erfolgreich durchgeführt.<sup>[81]</sup> Dabei wurde die Diacetoxypinzette **7** unter Argon in Dioxan mit 1.5 Moläquivalenten einer wässrigen Natriumhydroxidlösung umgesetzt. Bereits geringe Mengen Sauerstoff begünstigten die Bildung von Nebenprodukten, wie z. B. das Naphthochinon und das Epoxid.<sup>[81]</sup> Aus diesem Grund wurde **7** unter Argon mit stöchiometrischen Mengen 18-Krone-6 und fein gepulvertem Kaliumhydroxid verrührt. Nach etwa 30 Minuten wurde das Lösungsmittel Dioxan hinzugefügt. Nach etwa zwei Stunden wurden 96% **11** erhalten.

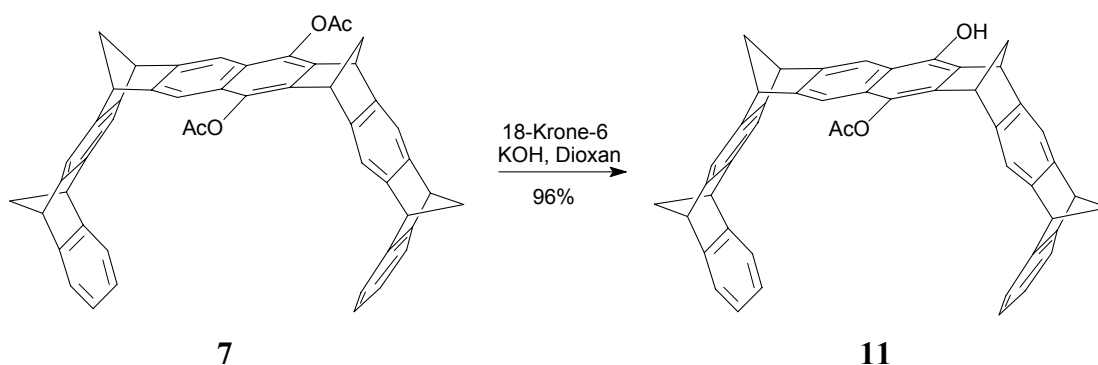


Abb. 2.9: Darstellung der unsymmetrisch substituierten Pinzette **11**.

Die Bildung von Nebenprodukten konnte nach dieser Methode zurückgedrängt werden.

## 2.1.2 Synthese der Gastmoleküle

Die meisten der in dieser Arbeit eingesetzten Substrate konnten kommerziell erworben werden. Viele kationische Verbindungen wurden nach zum Teil bereits bekannten Vorschriften hergestellt.

Pyridiniumsalze

Die Iodide von Pyridin, 3-Cyanpyridin **22**, 4-Cyanpyridin **21**, Chinolin **19**<sup>[89]</sup> und Chinoxalin **20** wurden durch Umsetzen mit Methyljodid **15** in Tetrahydrofuran oder Methanol gewonnen.

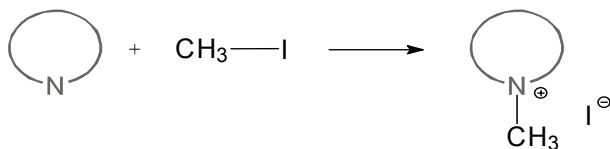
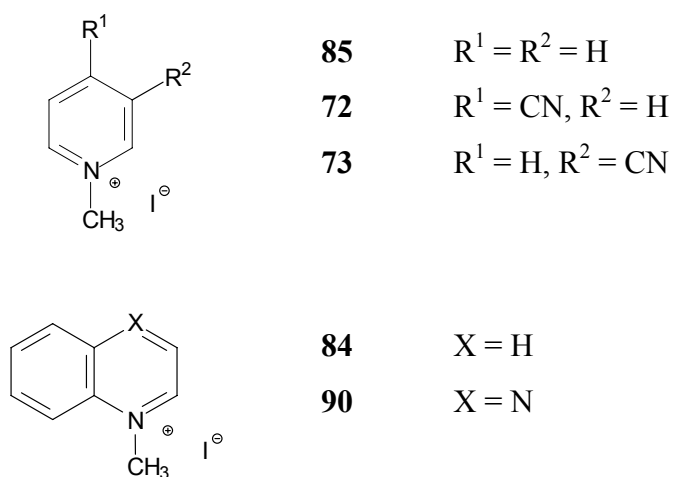


Abb. 2.10: Darstellung der verschiedenen Pyridinium-Salze. Der Kreis symbolisiert das Pyridinderivat.

Folgende methylierte Pyridinderivate wurden synthetisiert:



3,4-Dicyanfuran **52**

3,4-Dicyanfuran **52** wurde nach einer Vorschrift von Zaluski<sup>[90,91]</sup> und Weis<sup>[92,93]</sup> hergestellt. Zunächst wurde das Diamid **53** aus Furan-3,4-dicarbonsäuremethylester **54** und Ammoniakwasser in siedendem Methanol erhalten. Die anschließende Dehydratisierung fand mit Phosphorylchlorid statt, woraufhin **52** erhalten wurde.

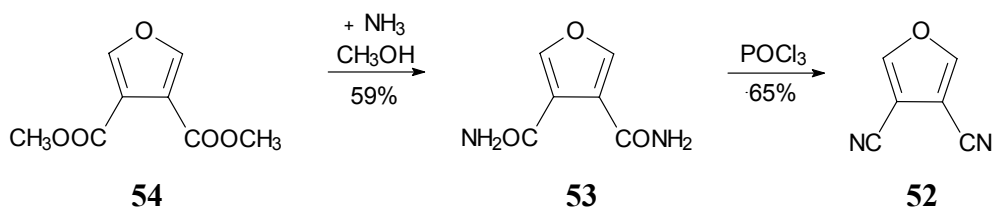


Abb. 2.11: Synthese von 3,4-Dicyanfuran **52**.

7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12**

Die Synthese des Addukts **12** aus Furan **14** und Fumarsäuredinitril **13** wurde bereits von Cook<sup>[94]</sup> beschrieben. Cook stellte fest, daß sich, je höher die Temperatur gewählt wurde, das Gleichgewicht weiter auf Seite der Edukte verschob. Diels-Alder-Reaktionen von Furan **14** und Fumarsäuredinitril **13** werden unter hohem Druck stark beschleunigt<sup>[95]</sup>. Aus einer chloroformhaltigen Lösung schied sich das Addukt **12** bei einem angelegten Druck von 10 kbar und bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden in Form eines weißen Feststoffs ab. Die Ausbeute war quantitativ.

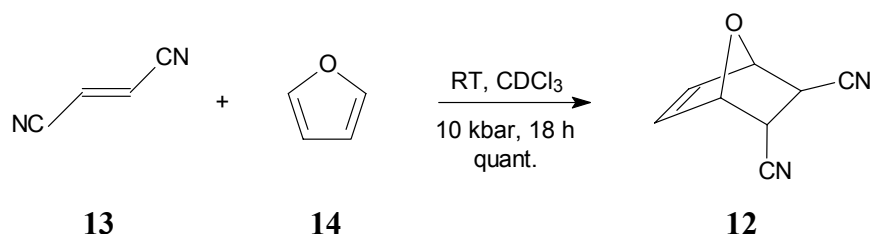


Abb. 2.12: Hochdrucksynthese von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12**.

7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-1,2,4,5-tetracarbonitril **55**

Analog der Synthese von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12** sollte **55** aus 3,4-Dicyanfuran **52** und Fumarsäuredinitril **13** hergestellt werden. Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck und Zeit konnte die Bildung von **55** nicht nachgewiesen werden.

Tab. 2.1: Gewählte Versuchsbedingungen zur Synthese von **55**.

VersuchsNr.	Temperatur / °C	Druck / kbar	Zeit / h	Umsatz / %
1	25	1	24	-
2	55	1	24	-
3	50	1	48	-
4	25	1	72	-
5	100	12	48	-

Quantenmechanische Berechnungen haben gezeigt, daß HOMO und LUMO energetisch viel zu weit voneinander entfernt liegen.

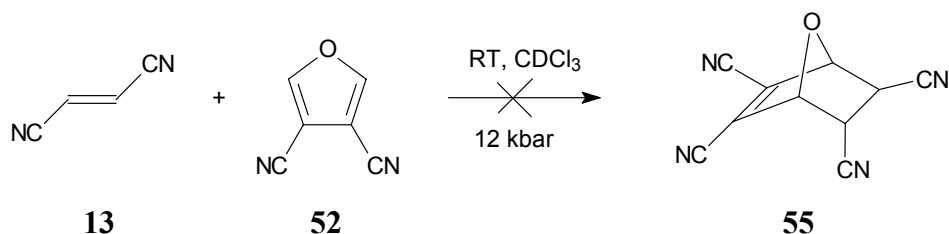


Abb. 2.13: Versuch der Darstellung von **55**.

2,5-Dicyan-hexa-1,5-dien-1,6-<sup>13</sup>C<sub>2</sub> **56**

Um die Synthese von **56** zu optimieren, sollte zunächst die unmarkierte Verbindung gewonnen werden. Diese ist in der Literatur bereits beschrieben und wurde von den Autoren Bellus et al. folgendermaßen durchgeführt: Basierend auf einer photochemischen [2+2]-Cycloaddition wurde zunächst aus Ethylen **57** und Cyclobuten-1,2-dicarbonitril **58** Bicyclo[2.2.0]hexan-1,4-dicarbonitril **59** gewonnen. Bei Temperaturen oberhalb von 0°C findet eine Umlagerung zu 2,5-Dicyan-hexa-1,5-dien **60** statt<sup>[96,97]</sup>.

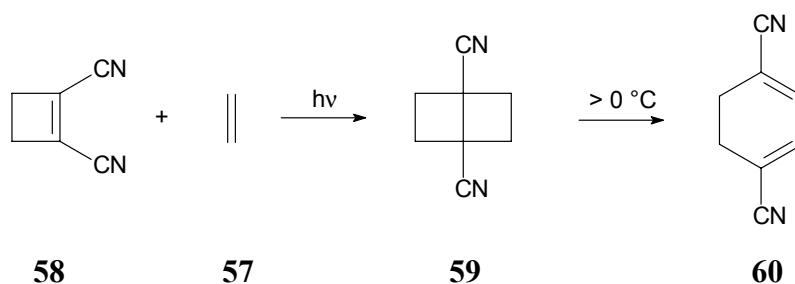


Abb. 2.14: Literatursynthese von 2,5-Dicyan-hexa-1,5-dien **60**.<sup>[96,97]</sup>

Als sinnvollste Route zur Synthese von **56** erschien vom 2,5-Dicyan-1,5-diketon **61** auszugehen und durch eine Wittig-Reaktion die  $^{13}\text{C}$ -markierten  $\text{CH}_2$ -Gruppen einzuführen.

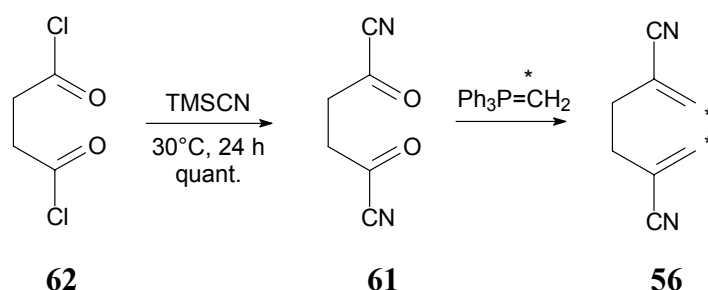


Abb. 2.15: Geplante Synthese von  $^{13}\text{C}$ -markierten 2,5-Dicyan-hexa-1,5-dien **56**.

Ausgehend von Bernsteinsäuredichlorid **62** konnte die Dicyanverbindung **61** mit einem Überschuß an Trimethylsilylcyanid bei 30 °C in 24 Stunden mit quantitativer Ausbeute<sup>[98]</sup> erhalten werden.

Als Startmolekül wurde **61** eingesetzt, das unter basischen Bedingungen mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zu unmarkiertem **60** reagieren sollte. Aus dieser Reaktion resultierten jedoch nur polymere Verbindungen. Daraufhin wurden das Lösungsmittel, die Temperatur und die Base variiert. Sowohl anorganische als auch organische Basen wurden eingesetzt.

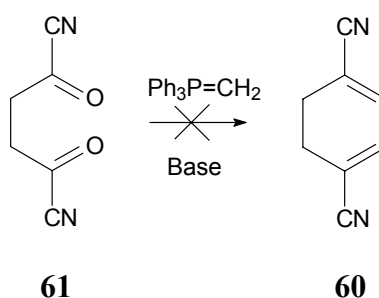


Abb. 2.16: Versuch zur Darstellung von 2,5-Dicyan-hexa-1,5-dien **60** mittels Wittig-Reaktion.

Da die Zielverbindung ein „doppeltes Acrylnitrilsystem“ darstellt, kann angenommen werden, daß das Produkt sofort mit sich selbst durch Polymerisation abreagiert. In der Literatur sind ähnliche Systeme bekannt, bei denen dieses Problem auftritt.<sup>[99]</sup> Weitere Versuche wurden nicht unternommen, da unabhängige Untersuchungen zur Cope-Umlagerung von **60** zeigen, daß **60** extrem empfindlich gegenüber Basen ist und rasch unter Doppelbindungsverschiebung abreagiert.<sup>[100]</sup>

## 2.2 Supramolekulare Eigenschaften der molekularen Naphthalinpinzetten 6 und 7

### 2.2.1 Einleitung

Arbeiten von Kamieth<sup>[82]</sup> und Burkert<sup>[81]</sup> haben gezeigt, daß die Benzolpinzette **8** und die Naphthalinpinzette **6** selektiv elektronenarme, aromatische und aliphatische Substrate und organische Kationen binden.<sup>[101]</sup>

Für die Komplexierung aliphatischer Substrate bietet die Benzolpinzette **8** optimale, strukturelle Voraussetzungen, während die Kavität der Naphthalinpinzette **6** zu groß ist, um multiple Wechselwirkungen zwischen einem solchen Substrat und dem Rezeptor **6** zu gewährleisten. **6** bildet mit aromatischen und chinoiden Substraten starke Komplexe. Kraftfeld-Rechnungen (AMBER\*) haben gezeigt, daß die Aufweitung von **8** für die Komplexierung dieser Substrate etwa  $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  benötigt. Dies spiegelt sich in deutlich niedrigeren Assoziationskonstanten  $K_a$  wider. In der folgenden Abbildung ist die Größe der beiden Kavitäten dargestellt:

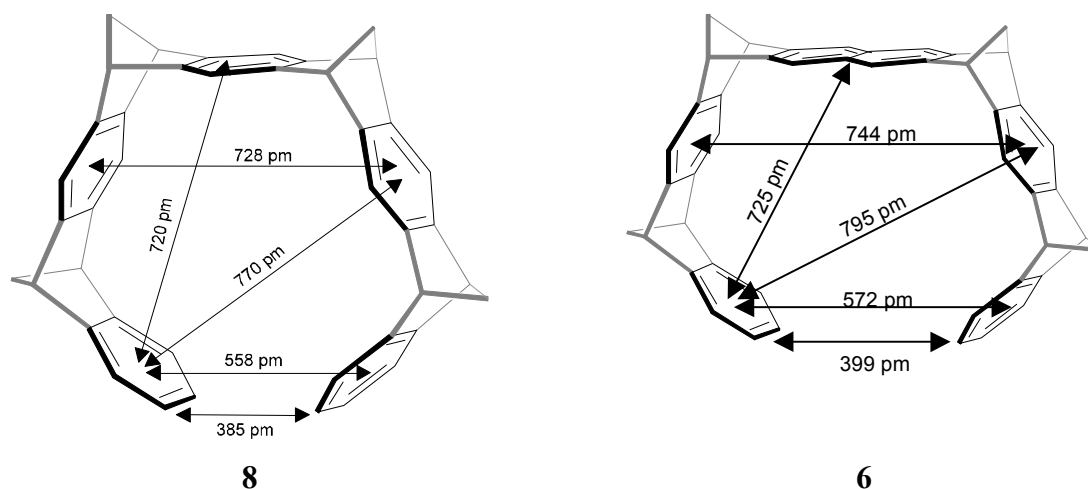


Abb. 2.17: Die mit Kraftfeld (AMBER\*) berechneten Strukturen der Benzol- und Naphthalin-Pinzette **8** und **6**.

Elektronenreiche Aromaten oder anionische Verbindungen werden von den molekularen Pinzetten **6** und **8** nicht komplexiert. Diese experimentellen Ergebnisse sprechen für eine auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhende Komplexbildung. Um das Ausmaß der elektrostatischen Wechselwirkungen bei molekularen Pinzetten wie zum Beispiel der Benzol-**8** und der Naphthalinpinzette **6** zu erfassen, wurde mit Hilfe der semiempirischen AM1-Methode die elektrostatische Potentialoberfläche (*Electrostatic Potential Surface, ESP*)



berechnet.<sup>[102]</sup> Das elektrostatische Potential an einer definierten Stelle entspricht der Wechselwirkungsenergie einer positiven Testladung mit den Kernen und den Wellenfunktionen aller Elektronen des untersuchten Moleküls.<sup>[103,104]</sup>

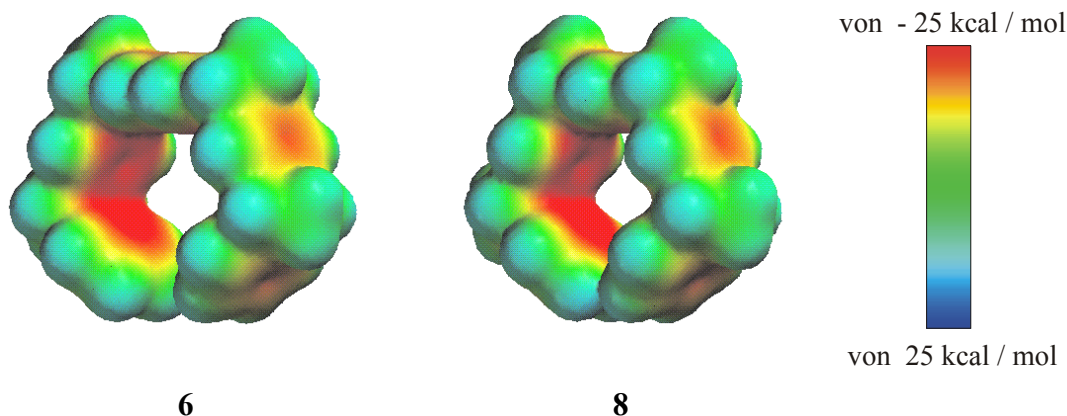
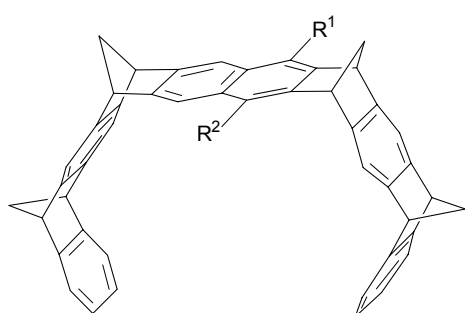


Abb. 2.18: Semiempirisch mit der AM1-Methode berechnete elektrostatische Potentialoberflächen der molekularen Pinzetten **6** und **8**. An der roten Färbung erkennt man deutlich den elektronenreichen Charakter der konkaven Molekülseite.

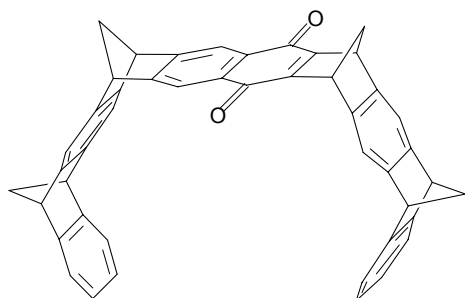
Die Assoziationskonstanten  $K_a$  und die aus der Temperaturabhängigkeit von  $K_a$  resultierenden Gibbs Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  wurden hauptsächlich mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt, bei der durch die Komplexbildung induzierte Verschiebung des Substrat- $^1\text{H}$ -NMR-Signals  $\Delta\delta$  in Abhängigkeit der Rezeptorkonzentration bei konstanter Substrat-Konzentration gemessen wird. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta\delta$  lassen sich die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und die Reaktionsentropie  $\Delta S$  bestimmen. Neben der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante kann auch der Druckeinfluß auf die Komplexbildung untersucht werden. Aus der Druckabhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  wird das Assoziationsvolumen  $\Delta V$  ermittelt, mit dem Ziel herauszufinden, welche Faktoren für die Komplexstabilität verantwortlich sind und ob diese auf enthalpischen oder entropischen Beiträgen beruhen. Hierzu haben Burkert und Abou-Hamdan erste Versuche durchgeführt. Dabei wird die Verschiebung des Substrat- $^1\text{H}$ -NMR-Signals  $\Delta\delta$  in Gegenwart der Pinzette in Abhängigkeit des Drucks gemessen. Zunächst kann man davon ausgehen, daß die Größe der Reaktionsentropie  $\Delta S$  und des Reaktionsvolumens  $\Delta V$  im wesentlichen durch die Assoziation geprägt ist, die jeweils einen negativen Beitrag zu  $\Delta S$  und  $\Delta V$  liefern sollte. Beiträge zu  $\Delta S$  und  $\Delta V$ , die aus der Desolvatation von Rezeptor und Substrat erhalten werden, sollten jeweils positiv sein. Insgesamt erwartet man, daß  $\Delta S$  und  $\Delta V$  einen ähnlichen Trend zeigen und

miteinander korreliert werden können. Eine lineare Korrelation zwischen  $\Delta V$  und  $\Delta S$  werden für mehr als dreißig Carbon- und andere Säuren gefunden, die auf einer Änderung der Solvation durch Ionisierung beruht.<sup>[105,106]</sup>

Auch von Interesse in diesem Zusammenhang ist der Einfluß von Substituenten an der molekularen Pinzette auf die Komplexbildung. Mit den in der nächsten Abbildung dargestellten Pinzetten werden Untersuchungen zur Komplexstabilität mit unterschiedlichen Substraten durchgeführt.



- 6**  $R^1 = R^2 = H$   
**7**  $R^1 = R^2 = OAc$   
**63**<sup>[81]</sup>  $R^1 = R^2 = OMe$   
**11**  $R^1 = OAc, R^2 = OH$   
**64**<sup>[107]</sup>  $R^1 = R^2 = OCH_2COOEt$   
**65**<sup>[107]</sup>  $R^1 = R^2 = OCH_2COOH$   
**66**<sup>[107]</sup>  $R^1 = R^2 = OCH_2COOK$



- 67**<sup>[81]</sup>

Abb. 2.19: Molekulare Pinzetten, die im Zusammenhang mit der Komplexbildung untersucht werden.

Ein Ziel dieser Arbeit ist, weitere Informationen über die bei der Komplexbildung beteiligten Faktoren zu gewinnen.

## 2.2.2 Rezeporeigenschaften der molekularen Pinzetten **6** und **7** im Festkörper

Um Informationen zu Bindungseigenschaften im Komplex zwischen den molekularen Pinzetten und einem geeigneten Gast im Festkörper zu erhalten, werden, soweit möglich, Kristallstrukturen analysiert. Im Festkörper und in Lösung liegen häufig ähnliche Strukturen vor, allerdings können hier auch signifikante Unterschiede zu finden sein. Im Festkörper ist die Mobilität des Gastes innerhalb der Rezeptorkavität weitgehend unterbunden, während in Lösung dynamische Austauschprozesse stattfinden. Die Komplexstrukturen im Festkörper werden strikt mit einer Struktur verglichen, die sich aus „Molecular Modelling“-Studien ergeben.

### 2.2.2.1 Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**

Die Cokristalle geben genauen Aufschluß über die Lage eines Gastmoleküls innerhalb der Pinzettenkavität. Um Cokristalle der molekularen Pinzette **7** mit geeigneten Gästen zu erhalten, werden Wirt und Gast in äquimolaren Mengen in einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (3:1) gelöst. Nach Verdampfen des leichter flüchtigen Lösungsmittels scheiden sich die Cokristalle aus der Lösung ab. Von der Diacetoxypinzette **7** bilden sich mit 1,4-Dicyanbenzol **68** auf diesem Weg farblose Kristalle.

In der folgenden Abbildung ist die Kristallstruktur des Komplexes **68@7** zu sehen:

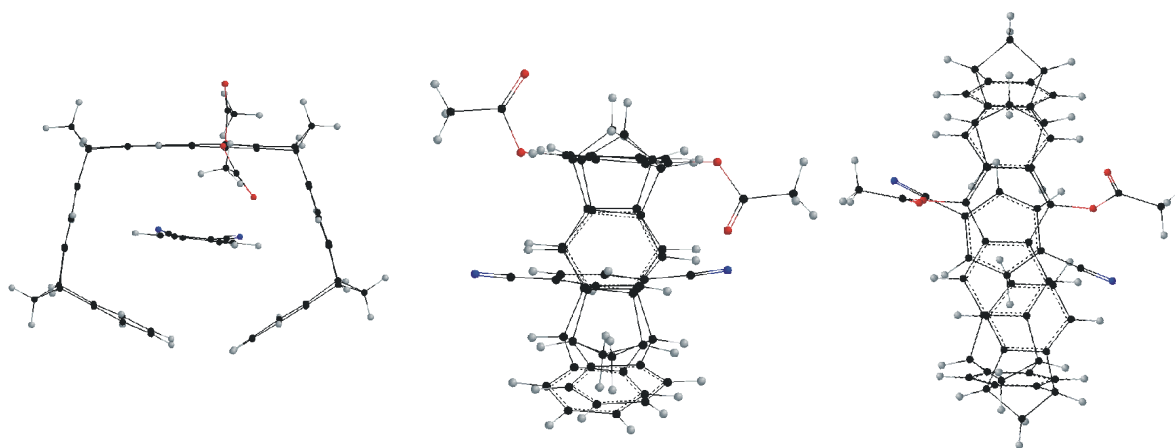


Abb. 2.20: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **68@7**.

Eine Acetatgruppe des zentralen Spacers der Pinzette liegt oberhalb der Kavität, während die andere in Richtung der Kavität weist (Abb. 2.20, Mitte). Daraus resultiert eine nicht parallele

Anordnung des Benzolringes des Gastes zum Spacer der Pinzette, damit Acetatgruppen und Cyangruppen den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen können. Dabei sind zwei *para*-ständige Wasserstoffatome unter Bildung attraktiver Wechselwirkungen auf die Pinzettenseitenwand gerichtet. In der folgenden Abbildung ist der Kristallverband von **68@7** dargestellt:

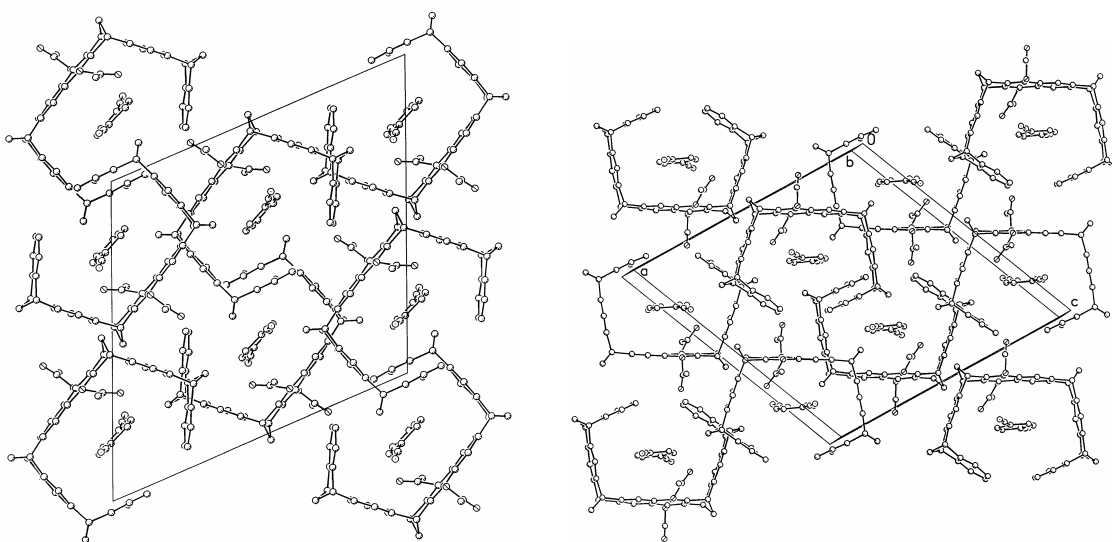


Abb. 2.21: Kristallverband einzelner Komplexe von **68@7**.

Innerhalb eines Kristalls sind die einzelnen Komplexe um  $180^\circ$  zueinander gedreht angeordnet. Im Vergleich zu den beiden benachbarten Komplexen, ist der Gast in den Schichten jeweils um  $30^\circ$  versetzt. Dies ist auf die beiden Acetoxygruppen an der zentralen Spacereinheit zurückzuführen.

### 2.2.2.2 Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette **7** mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**

Mit der Diacetoxypinzette **7** konnten dunkelgrüne, durchscheinende Cokristalle mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** erhalten werden. Die Positionen der einzelnen Wirt- und Substratatom konnten trotz vorhandener Fehlordnung, die auf den zusätzlichen Einschluß von Chloroform zurückzuführen ist, eindeutig bestimmt werden.

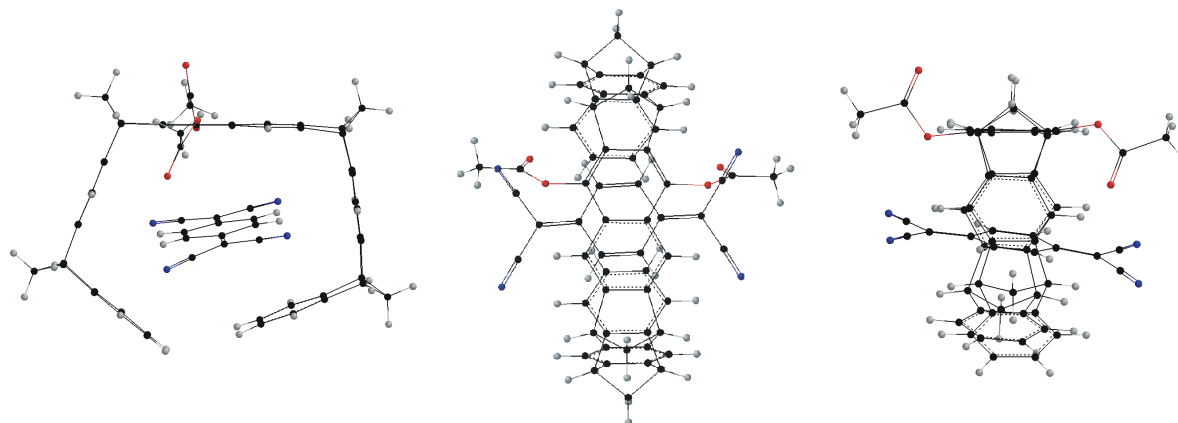


Abb. 2.22: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **69@7** (aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ist das eingeschlossene Chloroform nicht mit aufgeführt).

Auch hier ist der Gast nicht parallel zur zentralen Spacereinheit ausgerichtet. Betrachtet man das Molekül von oben bzw. von der Seite, so sieht man wiederum, daß Cyangruppen und Acetatgruppen sich so anordnen, daß sie den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen. Die vier Wasserstoffatome richten sich auf die Seitenwände des Pinzettengrütes aus, das deutlich verzerrter ist als im Komplex **68@7** ist (Abb. 2.20, S. 29).

In der folgenden Abbildung ist der Verband mehrerer Pinzettenmoleküle dargestellt.

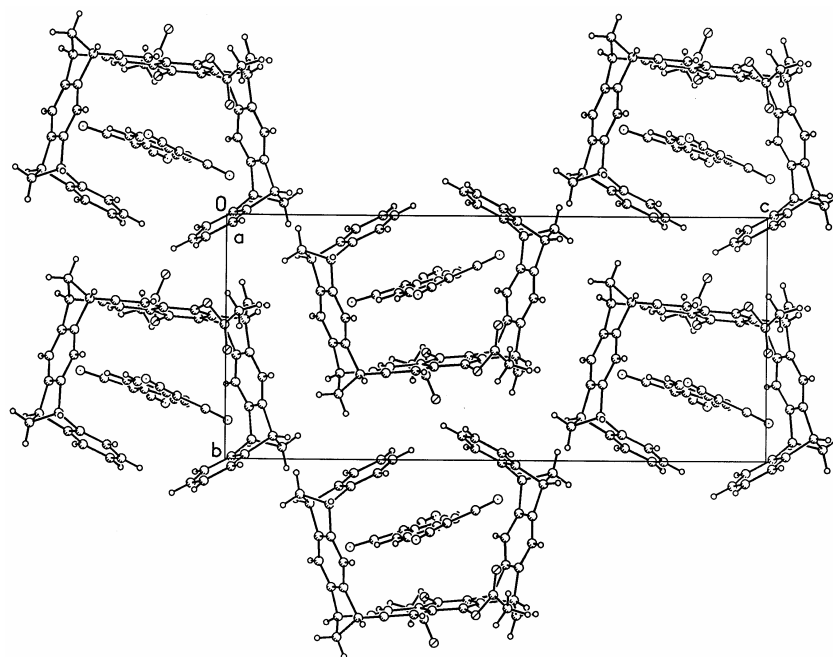


Abb. 2.23: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Komplexes von **69@7**.

Im Kristallverband läßt sich deutlich erkennen, daß das Substratmolekül **69** nicht parallel zur Diacetoxyspacereinheit der Pinzette liegt, wodurch sich das Pinzettengerüst leicht verzerrt. Aufgrund der jeweils außen an der Spacereinheit der Pinzette angelagerten Lösungsmittelmoleküle, wird eine Fehlordnung hervorgerufen, so daß sich zur exakten Stapelung der Schichten keine exakten Angaben machen lassen. Festzustellen im Vergleich zur Kristallstruktur von **68@7** ist lediglich, daß die einzelnen Komplexe einen größeren Abstand voneinander aufweisen. Die Schichtenfolge ist wieder die gleiche. Die einzelnen Wirt-Gast-Komplexe sind um  $180^\circ$  im Verhältnis zur nächsten Schicht gedreht.

2.2.2.3 Kristallstrukturanalyse der molekularen Pinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**

Von der molekularen Naphthalinpinzette **6** wurden bereits Cokristalle mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** erhalten, allerdings waren hierbei wie auch beim Komplex **69@7** Lösungsmittelmoleküle (Methylenchlorid) eingeschlossen.<sup>[81]</sup> Aus einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol kristallisiert nach Verdampfen der leichter flüchtigen Komponente der reine Komplex **70@6** ohne Lösungsmittelmoleküle in Form gelber Kristalle aus:

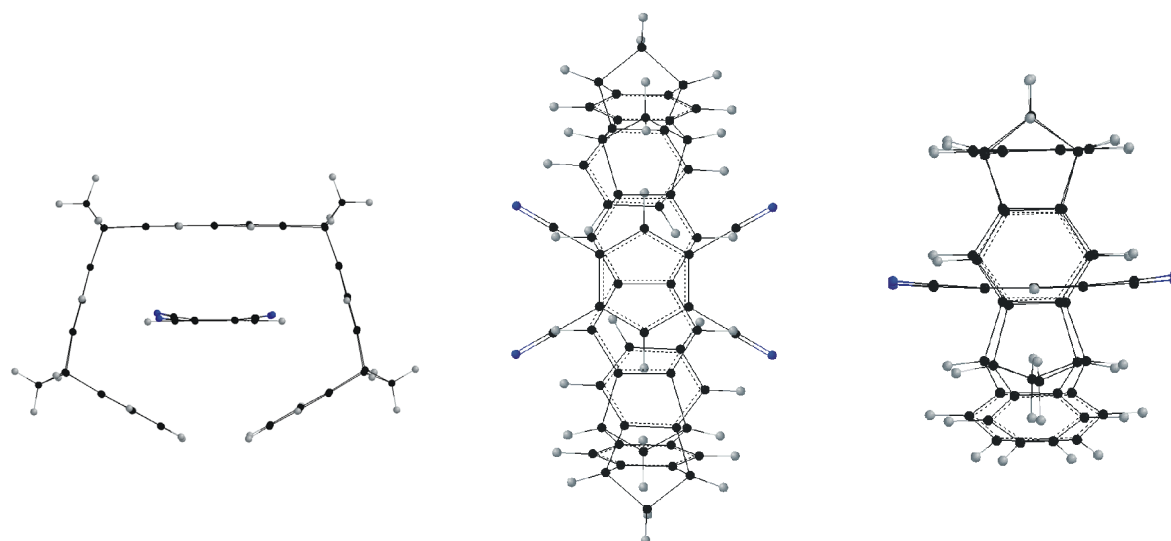


Abb. 2.24: Kristallstrukturanalyse des Komplexes **70@6**.

Aus der Seitenansicht ist zu erkennen, daß das Substratmolekül im Zentrum der Kavität mit einem Abstand von 3.8 Å parallel zur Naphthalineinheit liegt und parallel zum Spacerbaustein ausgerichtet ist. Hierbei sind hauptsächlich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem Benzolring des Gastes und der Naphthalineinheit des Wirtes von Bedeutung. Die beiden *para*-ständigen Wasserstoffatome sind genau auf die beiden Seitenwände der molekularen Pinzette gerichtet unter Ausbildung von CH- $\pi$ -Wechselwirkungen. Der Abstand zwischen Gast-Wasserstoffatom und dem Zentrum der benachbarten Wirt-Benzoleinheit beträgt 3.08 Å. Die Areneinheiten der Diacetoxypinzette **7** und die von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** gehen dabei attraktive Wechselwirkungen ein. In der folgenden Abbildung ist die Anordnung der Komplexe im Kristall dargestellt:

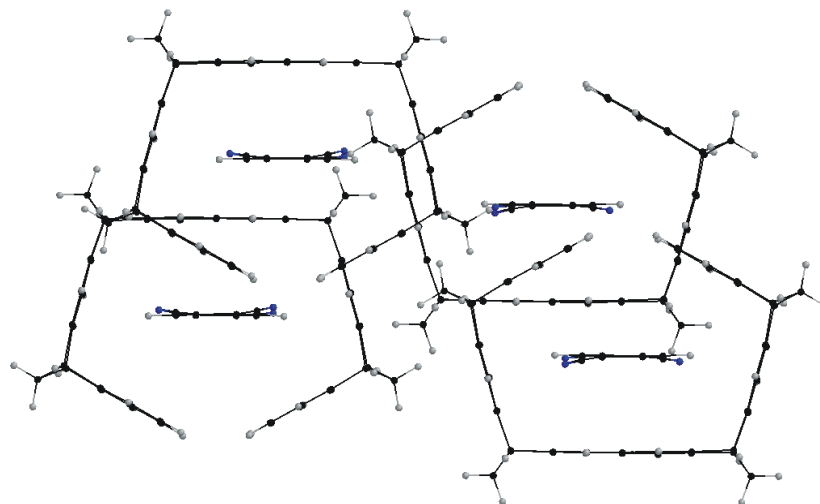


Abb. 2.25: Räumliche Anordnung einzelner Komplexe **70@6** in einer doppelten Elementarzelle.

Die Schichtfolge ist alternierend.. Im Gegensatz zum Cokristall der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, liegen die einzelnen Komplexeinheiten nicht auf Lücke zueinander, sondern sie überlagern sich.

Im folgenden Abschnitt werden die Kristallstrukturen der verschiedenen Pinzetten **6** und **7** und den komplexierten Gästen miteinander verglichen. Von der Naphthalinpinzette **6** wurden mit 1,4-Dicyanbenzol **68** bereits Cokristalle erhalten.<sup>[81]</sup> Die Analyse der Kristallstrukturen der beiden Pinzetten **6** und **7** mit **68** zeigt, daß der Benzolring des Gastes in der Kavität von **6** parallel zur Spacereinheit ausgerichtet ist, während er in der von **7** gekippt ist. Das gleiche trifft auch für Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** als Gast zu.



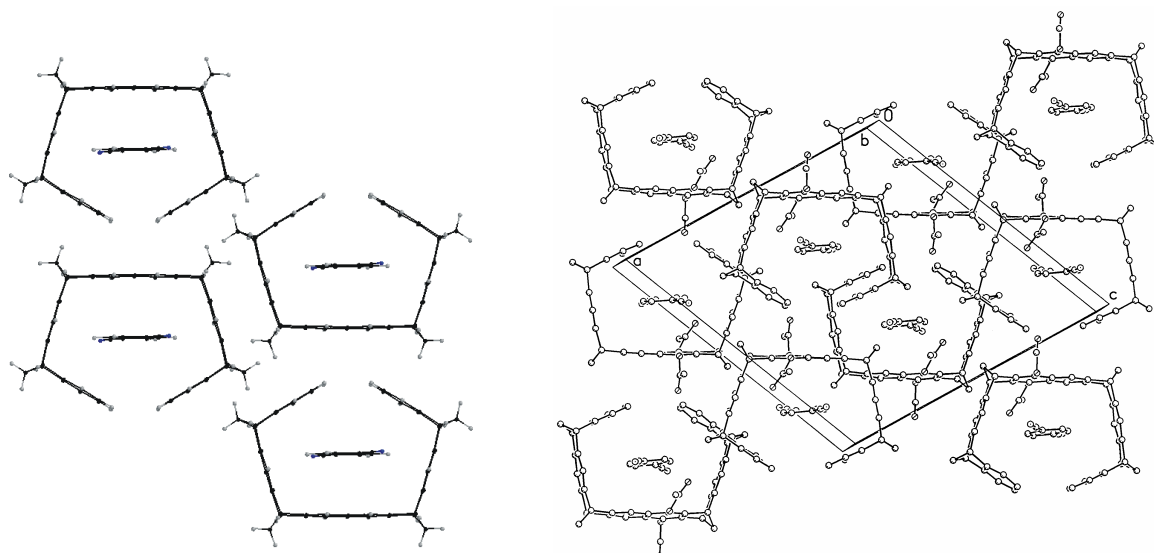


Abb. 2.26: Ausschnitt aus dem Kristallgitter der Komplexe von **68@6** (links) und **68@7** (rechts).

Ein Vergleich der Strukturen zeigt, daß der Gast im Cokristall, der mit der Naphthalinpinzette **6** und 1,4-Dicyanbenzol **68** erhalten wird, parallel zur Spacereinheit der Pinzette ausgerichtet ist. Im Kristallgitter befinden sich zwischen den einzelnen Komplexen von **68@6** große Freiräume, während sie sich im Falle der Diacetoxypinzette überlagern. Der Einbau zweier Acetatgruppen an der zentralen Spacereinheit hat nicht nur eine Änderung der Lage des Gastes innerhalb der Kavität zur Folge, sondern ist auch maßgeblich an der Schichtung der einzelnen Komplexe im Kristallverband beteiligt.

Zu den Komplexen der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** bzw. 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** werden MMFF94 - Kraftfeldrechnungen durchgeführt, die mit den erhaltenen Kristallstrukturanalysen verglichen werden können. Hier soll geprüft werden, ob die Rechnungen erste Näherungen auf eine Komplexstruktur geben können, deren Cokristalle bisher nicht erhalten werden konnten. Mit dem Computerprogramm TITAN<sup>[108]</sup> wurden die folgenden Abbildungen gezeigten Strukturen berechnet.

Abb. 2.27 zeigt die berechneten Strukturen im Vergleich zu denen, die mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse erhalten wurden:

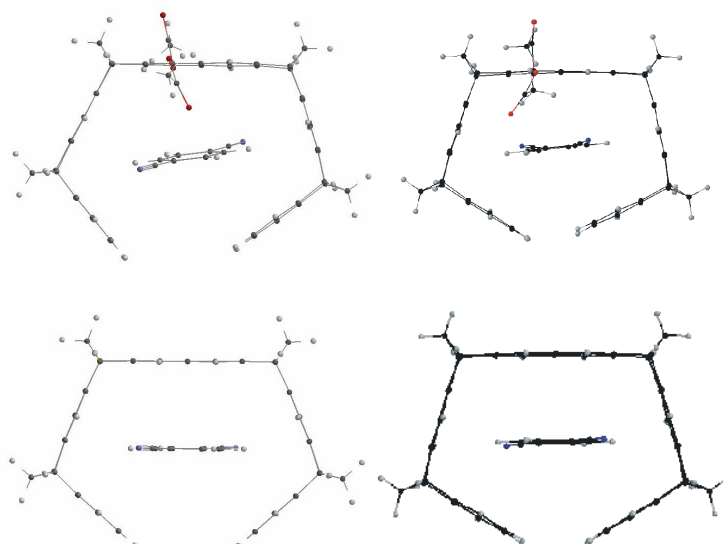


Abb. 2.27: Vergleich der berechneten Strukturen (linke Seite) von **68@7** (oben) und **68@6** (unten) mit den Kristallstrukturanalysen (rechte Seite).

Die folgende Abbildung zeigt verschiedene Ansichten der Komplexe **68@7** und **68@6**:

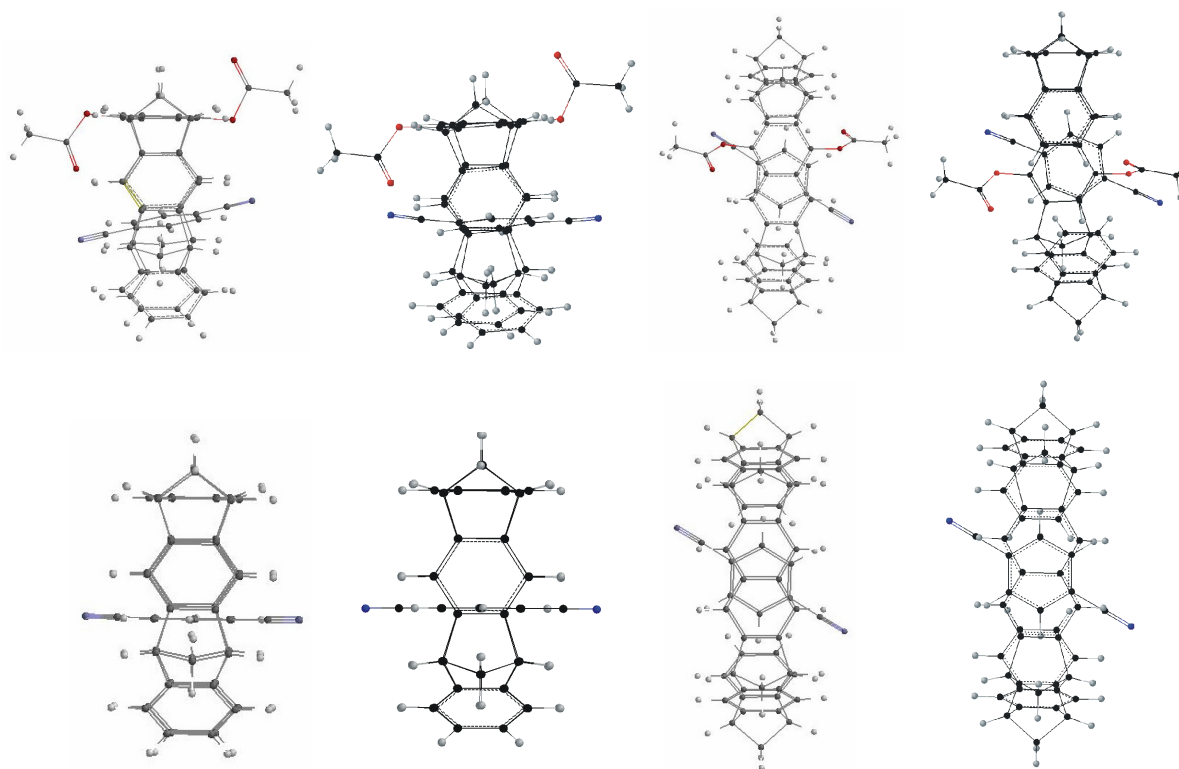


Abb. 2.28: Blick von der Seite und von oben auf die Komplexe **68@7** (obere Reihe) und **68@6** (untere Reihe).

Die Strukturen werden durch die Berechnungen sehr gut wiedergegeben. Die Lage des Gastes wird richtig berechnet. Lediglich für das Pinzettengerüst wird mit Hilfe des Kraftfeldmodells eine andere, optimale Struktur gefunden. Das Gerüst der molekularen Pinzetten weitet sich im Kristall weniger stark auf (siehe Abb. 2.27).

Ähnlich gut wird auch die Struktur des Komplexes der molekularen Pinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** wiedergegeben.

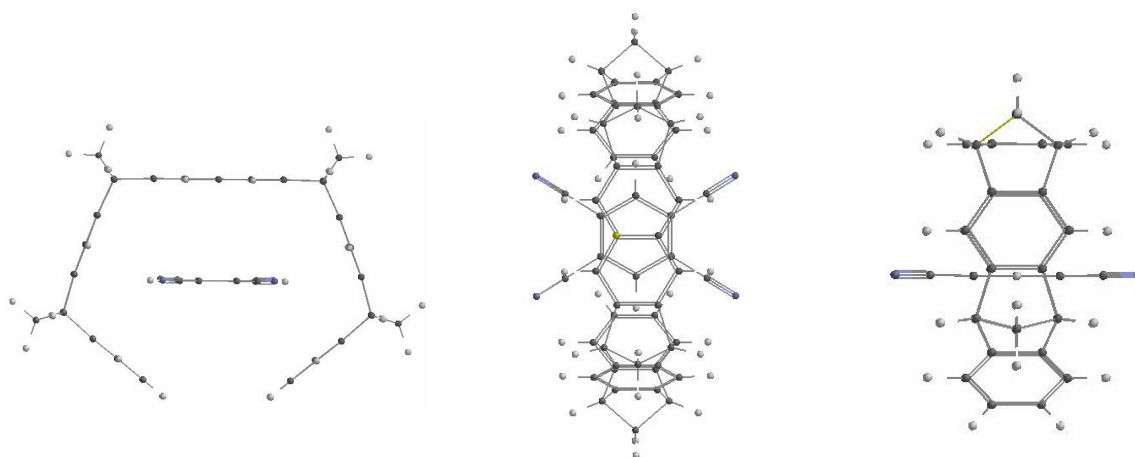


Abb. 2.29: Blick von vorn, von oben und von der Seite auf den berechneten Komplex **70@6**. (Kristallstrukturanalyse, siehe Abb. 2.24, S.33).

Größere Unterschiede zwischen den berechneten Strukturen und den Kristallstrukturen findet man für die Komplexe der beiden molekularen Pinzetten **6** und **7** mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**:

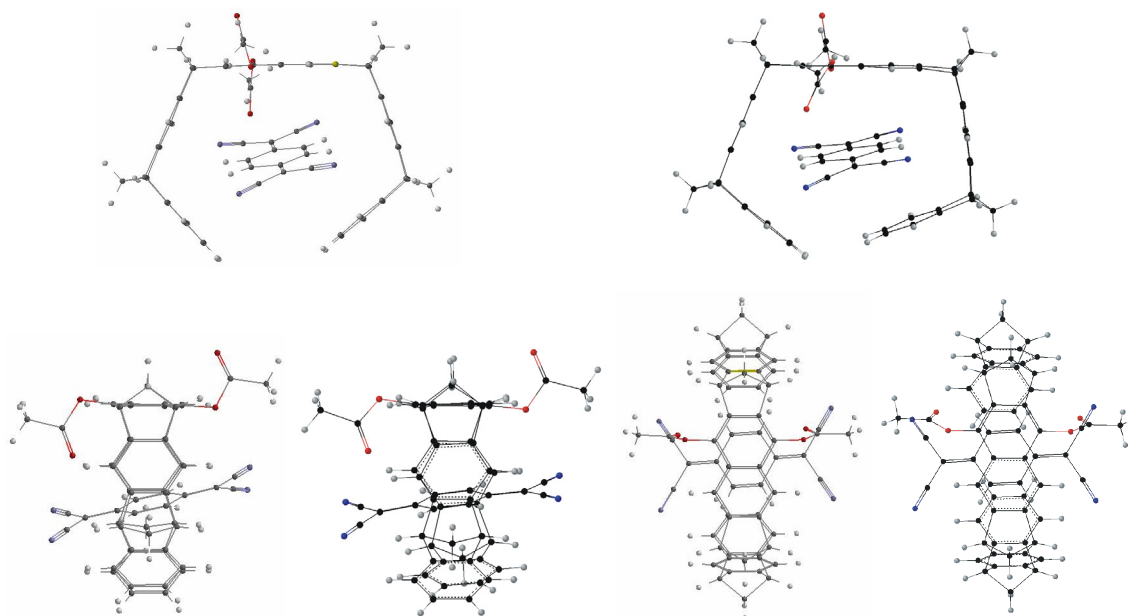


Abb. 2.30: Berechnete Struktur und Kristallstrukturanalyse des Komplexes **69@7**.

Auch in diesem Fall ist nach den Berechnungen die Pinzette weniger verzerrt. Zudem liegt der Gast in der Kavität weniger parallel zur zentralen Spacereinheit als für die Kristallstrukturanalyse gefunden. Dennoch geben die Kraftfeldrechnungen einen guten Hinweis auf die Komplexstruktur, so daß auch ohne Kristallstrukturanalyse die Lage des Gastes innerhalb der Kavität der molekularen Pinzette in erster Näherung gut wiedergegeben wird. Berechnet wurden auch die Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit *p*-Benzochinon **30**, Terephthalsäurealdehyd **71** und verschiedenen Cyanpyridinderivaten. In der folgenden Abbildung sind beispielhaft die Komplexe der Pinzetten mit *p*-Benzochinon **30**, 2-Cyanpyridin **23** und 4-Cyanpyridin **21** aufgeführt:

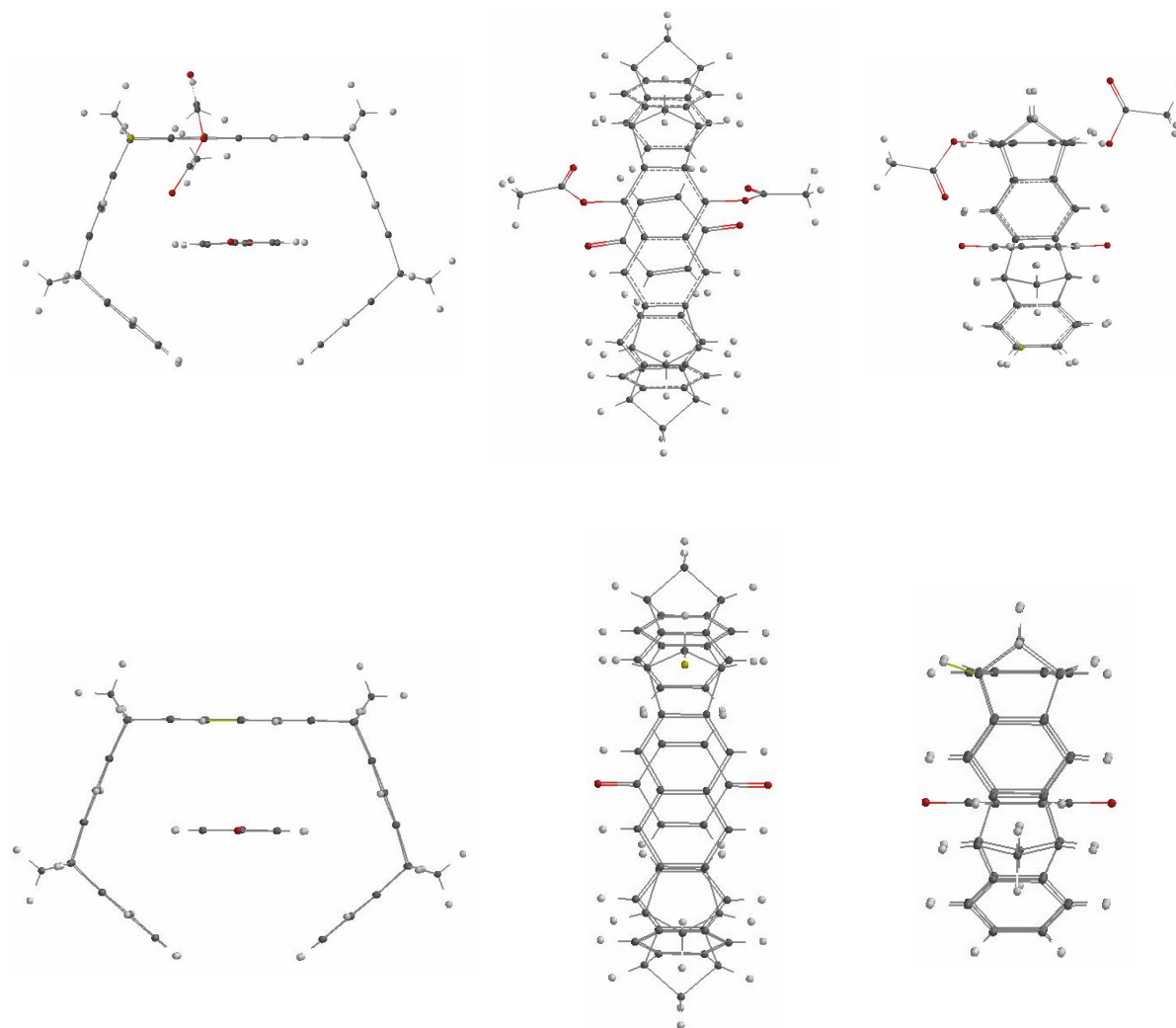


Abb. 2.31: Kraftfeldrechnungen der Strukturen der beiden molekularen Pinzetten **6** (untere Reihe) und **7** (obere Reihe) mit *p*-Benzochinon **30**.

Auch *p*-Benzochinon richtet sich sowohl in der Kavität der Naphthalinpinzette **6** als auch der Diacetoxypinzette **7** parallel zur zentralen Spacereinheit aus. Die beiden Acetatgruppen üben hier keinen Einfluß auf die Lage des Gastes aus.

In Abb. 2.32 sind die Strukturen der Komplexe der beiden Pinzetten mit 2-Cyanpyridin **23** dargestellt:

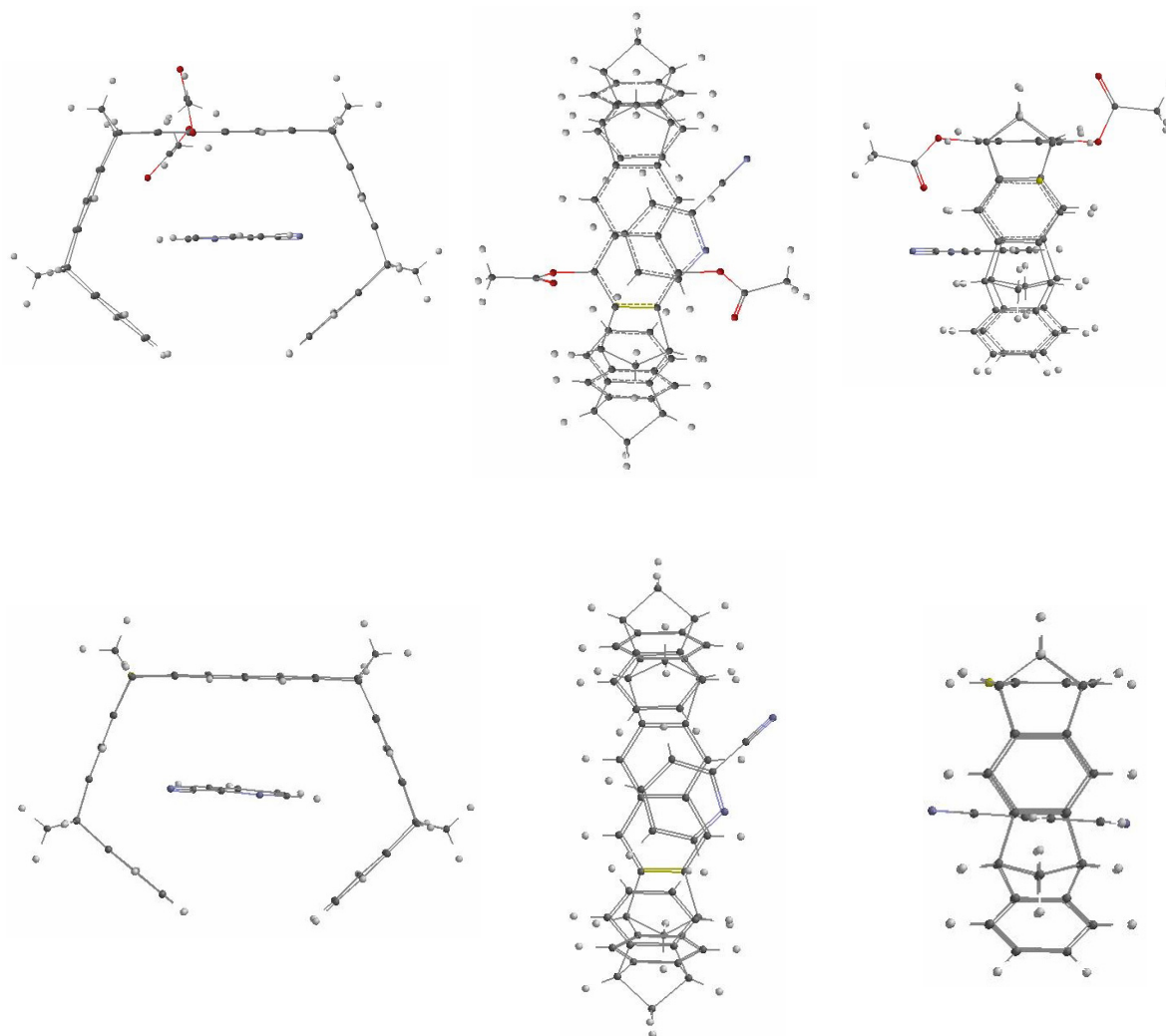


Abb. 2.32: Kraftfeldrechnungen der Strukturen der beiden molekularen Pinzetten **6** (untere Reihe) und **7** (obere Reihe) mit 2-Cyanpyridin **23**.

Wird 2-Cyanpyridin **23** als Gast in die Kavität eingelagert, so stellt man fest, daß dieser deutlich aus der Kavität von **7** „gedrängt“ wird, damit ein Wasserstoffatom mit den Areneinheiten der Pinzetten wechselwirken kann. Bei beiden Pinzetten liegt der Gast parallel zur Spacereinheit.

Abb. 2.33 sind die Komplexe der beiden Pinzetten mit 4-Cyanpyridin **21** dargestellt:

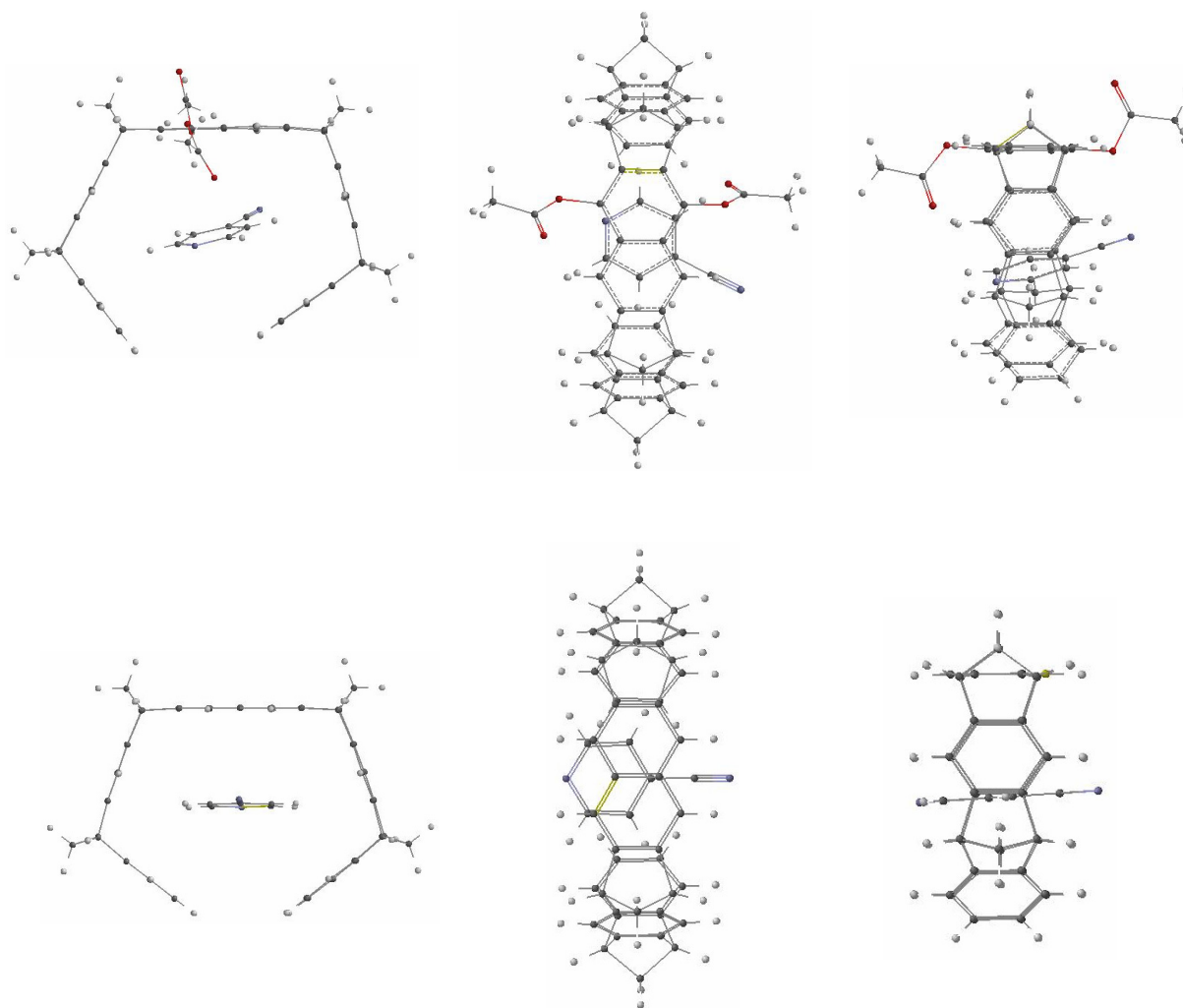


Abb. 2.33: Kraftfeldrechnungen der Strukturen der beiden molekularen Pinzetten **6** (untere Reihe) und **7** (obere Reihe) mit 4-Cyanpyridin **21**.

4-Cyanpyridin **21** ist unter diesen Beispielen der einzige Gast, der in der Kavität der Diacetoxypinzette nicht parallel zur zentralen Spacereinheit ausgerichtet ist. Diese Komplexstruktur ist vergleichbar mit der der Diacetoxypinzette und 1,4-Dicyanbenzol **68@7**, bei der eine parallele Ausrichtung des Gastes zur zentralen Spacereinheit ebenfalls aufgrund der Anordnung der Acetatgruppen nicht möglich ist. Im Vergleich zur Lage von 4-Cyanpyridin **21** in der Kavität von **6** ist der Gast in der Kavität der Diacetoxypinzette **7** um  $60^\circ$  verdreht. Dabei bleibt gewährleistet, daß zwei Wasserstoffatome des Gastes CH- $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem Wirt auszubilden.

Im Gegensatz zu den ungeladenen Substraten von 3- und 4-Cyanpyridin **22** und **21** ordnen sich die entsprechenden Pyridiniumsalze ebenfalls parallel zur zentralen Spacereinheit an, wie die folgende Abbildung zeigt:

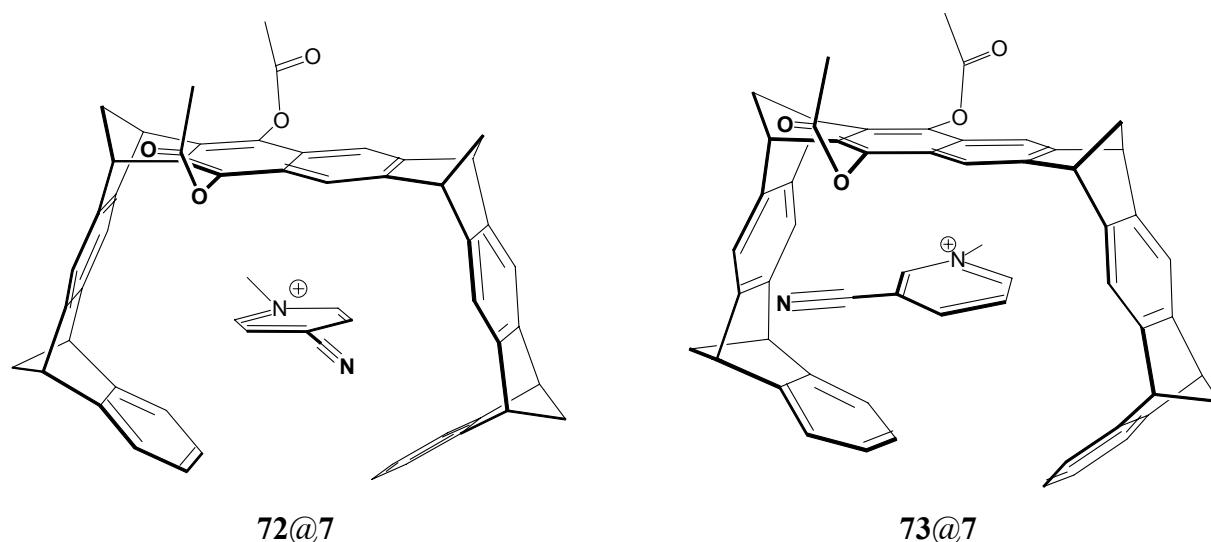


Abb. 2.34: Auf DFT-Niveau berechnete Strukturen der Komplexe der Diacetoxypinzette **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72** und *N*-Methyl-3-cyanpyridiniumiodid **73**.

Die beiden Strukturen der Komplexe von **7** mit **72** bzw. **73** werden auf DFT-Niveau berechnet. Um **72** bzw. **73** zu komplexieren, verzerrt sich die Pinzette **7** nur wenig. Da **72** eine symmetrische Verbindung ist, scheint die Pinzette hier weniger verzerrt als im Falle des **73**. Kristalle wurden nicht erhalten.

### Zusammenfassung

Insgesamt stellen die berechneten Strukturen eine gute Näherung dar, um auf die ungefähre Lage des Gastes innerhalb der Pinzettenkavität schließen zu können. Dies zeigt der Vergleich der Kristallstrukturen mit den berechneten Strukturen. Die exakte Lage bzw. auch die Verzerrung des Pinzettengerüsts kann jedoch nur durch die Kristallstrukturanalyse wiedergegeben werden.

Die Betrachtung der Komplexe durch die Kristallstrukturanalyse fand am Festkörper statt. Die Berechnungen bezogen sich auf die Moleküle in der Gasphase.

Im folgenden Abschnitt sollen die Komplexe in Lösung betrachtet werden.



### 2.2.3 Bestimmung der Assoziationskonstanten $K_a$ und der durch Komplexierung induzierten Verschiebung der $^1\text{H}$ -NMR-Substratsignale ( $\Delta\delta_{\text{max}}$ ) für die Komplexe mit den Naphthalinpinzetten **6**, **7**, **11**, **63** und **67**

Bereits bekannt ist, daß molekulare Pinzetten in ihrer Kavität, die durch Norbornadieneinheiten und Benzol-, bzw. Naphthalinsystemen aufgespannt wird, kleinere Moleküle, die über die richtige geometrische und elektronische Beschaffenheit verfügen, einzuschließen vermögen.<sup>[80-82,87,95,109-111]</sup> Mittels verschiedener spektroskopischer Methoden läßt sich der Einfluß der Pinzette auf diese Moleküle nachweisen. Wurde die Methode der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie angewendet, so fand man meist eine Hochfeldverschiebung der Signale der Gastprotonen im Vergleich zum unkomplexierten Gast. Bediente man sich der UV/VIS-Spektroskopie, so wirkte sich die Pinzette hypsochrom oder bathochrom auf eine charakteristische Absorptionsbande des Gastmoleküls aus.

Ein Maß für die Stärke eines solchen Komplexes ist die Assoziationskonstante  $K_a$ . Geht man davon aus, daß die vorliegenden Komplexe über eine 1:1 Zusammensetzung von Wirt  $W$  und Gast  $G$  verfügen, dann stehen Wirt und Gast mit dem Komplex  $WG$  im Gleichgewicht (Gl. 2.1). Die Gleichgewichtslage der einzelnen Komponenten wird durch die Assoziations- ( $K_a$ ) bzw. Dissoziationskonstante ( $K_d$ ) bestimmt.



$$K_a = \frac{1}{K_d} = \frac{[WG]}{[W] \cdot [G]} = \frac{[WG]}{([W]_0 - [WG]) \cdot ([G]_0 - [WG])} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Gesamtkonzentrationen von Wirt  $[W]_0$  und Gast  $[G]_0$  sind gleich der Summe aus den Einzelbeiträgen des freien und des gebundenen Gastes. Sie sind wie folgt definiert:

$$[G]_0 = [G] + [WG] \quad \text{Gl. 2.3}$$

$$[W]_0 = [W] + [WG] \quad \text{Gl. 2.4}$$

$[W]$	=	Konzentration des Wirtes	$[W]_0$	=	Gesamtkonzentration des Wirtes
$[G]$	=	Konzentration des Gastes	$[G]_0$	=	Gesamtkonzentration des Gastes
$[WG]$	=	Konzentration des 1:1-Komplexes			

Um die Assoziationskonstanten zu bestimmen, werden die Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Gastprotonen bei der Komplexbildung in Abhängigkeit der Wirtkonzentration beobachtet, da sie sich im Vergleich zu den Signalen der Wirtverbindung deutlicher verschieben. Aus diesem Grund wird hier die chemisch induzierte Verschiebung (*chemically induced shift, CIS*) des Gastes betrachtet. Die Verschiebung der Wirtsignale könnte auch zur Auswertung herangezogen werden, jedoch wird hierauf aufgrund der kleineren Verschiebungen verzichtet, da der Fehler von  $K_a$  deutlich größer ausfallen würde.

Da bei den meisten Austauschprozessen die Bildung und die Dissoziation des Komplexes gemessen an der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala sehr schnell abläuft, werden immer nur die gemittelten Signale des freien und des komplexierten Gastes beobachtet. Die Konzentration des freien und komplexierten Gastes kann folglich nicht direkt bestimmt werden. Sie muß aus der Konzentration des Komplexes mit der chemisch induzierten Verschiebung  $\Delta\delta$  des Gastsignals und der Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  berechnet werden. Das Konzentrationsverhältnis von freiem zu komplexiertem Gast ist nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\delta_x = \delta_0 \frac{[G]}{[G]_0} + \delta_{WG} \frac{[WG]}{[G]_0} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$\delta_x \cdot [G]_0 = \delta_0 ([G]_0 - [WG]) + \delta_{WG} \cdot [WG] \quad \text{Gl. 2.6}$$

$$\delta_x \cdot [G]_0 - \delta_0 \cdot [G]_0 = \delta_{WG} \cdot [WG] - \delta_0 \cdot [WG] \quad \text{Gl. 2.7}$$

$$-\Delta\delta \cdot [G]_0 = -\Delta\delta_{\text{max}} \cdot [WG] \quad \text{Gl. 2.8}$$

$$[WG] = \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\text{max}}} \cdot [G]_0 \quad \text{Gl. 2.9}$$

$\delta_0$  = chemische Verschiebung des freien Gastsignals

- $\delta_{WG}$  = chemische Verschiebung des Gastsignals im Komplex  
 $\delta_x$  = beobachtete chemische Verschiebung des Gastsignals  
 $\Delta\delta$  =  $\delta_0 - \delta_x$  (= *CIS*)  
 $\Delta\delta_{\max}$  =  $\delta_0 - \delta_{WG}$  = Sättigungsverschiebung (maximale Verschiebung des Gastsignals bei vollständiger Komplexierung)

Wird Gleichung Gl. 2.2 umgeformt erhält man:

$$[WG]^2 - \left( [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right) [WG] + [W]_0 [G]_0 = 0 \quad \text{Gl. 2.10}$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.9 in Gl. 2.10, Umformen und Lösen der quadratischen Gleichung erhält man Gl. 2.11:

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{\max}}{[G]_0} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left( [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [W]_0 \cdot [G]_0} \quad \text{Gl. 2.11}$$

Während der Versuchsdurchführung wird  $\Delta\delta$  in Abhängigkeit der Konzentration des Wirtes  $[W]_0$  bei konstanter Gastkonzentration  $[G]_0$  gemessen.

Zunächst wurde eine bestimmte Menge  $m_W$  an Pinzette in ein NMR-Röhrchen eingewogen (meist  $n = 0.01 - 0.03$  mmol). Dann wurden 0.6 mL der Gastlösung definierter Konzentration hinzugefügt, wobei der Wirt im Verhältnis zum Gast während der ersten Messung in etwa zwei- bis dreifachem Überschuß vorlag. Von dieser Lösung wurde ein Spektrum aufgenommen, und die Verschiebung des Gastsignals wurde notiert. Anschließend wurden weitere definierte Volumina  $V$  (50 - 100  $\mu\text{L}$ ) der Gastlösung hinzugefügt. Die Konzentration des Wirtes erhielt man nach folgender Berechnung (Gl. 2.12):

$$[W]_0 = \frac{m_W}{M_W \cdot V} \quad \text{Gl. 2.12}$$

- $[W]_0$  = Gesamtkonzentration des Wirtes  
 $m_W$  = eingewogene Masse des Wirtes  
 $M_W$  = molare Masse des Wirtes



Als Beispiel wurden die Titrationsdaten von **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** gezeigt. Für die Assoziationskonstante ergab sich nach der Optimierung ein Wert von  $K_a = 850 \text{ M}^{-1}$ , die maximale chemische Verschiebung wurde mit  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.1 \text{ ppm}$  angegeben.

Anhand dieses Beispiels erkennt man, daß die gemessenen und die berechneten Werte sehr gut übereinstimmen, da die Summe des Fehlerquadrats sehr klein war. In der unten gezeigten Abbildung (Abb. 2.35) wird dies anhand einer Graphik gezeigt. Die experimentellen Werte liegen sehr gut auf der Regressionskurve.

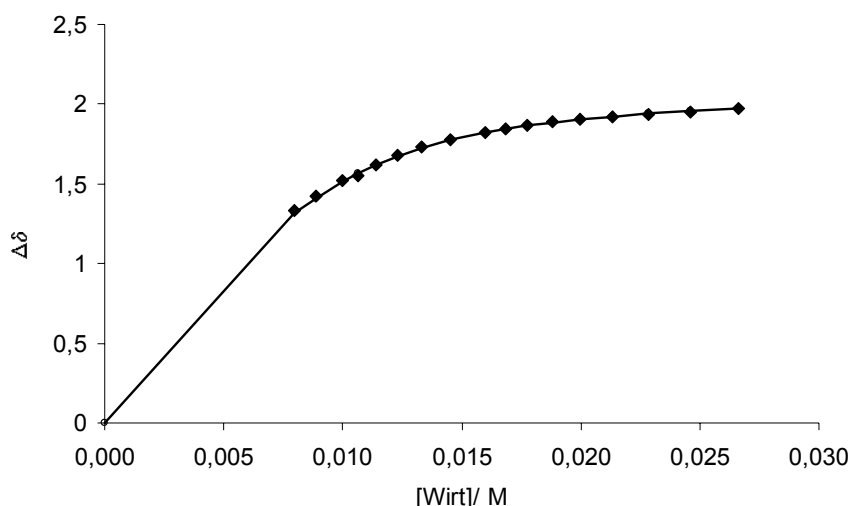


Abb. 2.35: Experimentelle (♦) und berechnete (—) chemische Verschiebung  $\Delta\delta$  in Abhängigkeit der Konzentration der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** als Gast.

In Kapitel 2.2.3.1 (S. 51) und Kapitel 2.2.3.2 (S. 58) sind die Ergebnisse der Titrations für neutrale und kationische Gäste aufgeführt. In Kapitel 5.3 (S. 312) sind die experimentellen Daten der Titrationsergebnisse zusammengefaßt.

Liegen schwache Komplexe vor ( $K_a < 10 \text{ M}^{-1}$ ), so wird auch bei großen Konzentrationsunterschieden zwischen Wirt und Gast der Grenzwert der chemischen Verschiebung erreicht (z.B. Diacetoxypinzette **7** mit Fumarsäuredinitril **13**, siehe Kapitel 2.2.3.1, S. 51). Die Werte für  $K_a$  und  $\Delta\delta_{\text{max}}$ , die durch iterative Anpassung erhalten werden, sind in diesem Fall nicht sehr zuverlässig. Relativ zuverlässig sind die Ergebnisse, wenn die Meßwerte im Bereich des Sättigungsgrades  $s$  zwischen 0.2 und 0.8 liegen. Der Sättigungsgrad  $s$  ist definiert als Quotient aus Komplexkonzentration  $[WG]$  und der Gesamtkonzentration des Gastes  $[G]_0$  (Gl. 2.14):

$$s = \frac{[WG]}{[G]_0} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Die Werte von  $s$  schwanken zwischen null (keine Komplexierung) und eins (vollständige Komplexierung).<sup>[113,114]</sup>

Ähnlich stark fehlerbehaftet sind auch die Werte, die für sehr starke Komplexe ( $K_a > 10^5 \text{ M}^{-1}$ ) erhalten werden. Hierbei ändert sich die maximale chemische Verschiebung erst, wenn die Konzentration beider Komponenten äquimolar wird.

Im allgemeinen wurde die maximale Verschiebung auf diese Art und Weise von nur einem Gastproton bestimmt. Die meisten gemessenen Verbindungen verfügten jedoch über mehrere Wasserstoffatome, die von der Pinzette alle unterschiedlich beeinflusst wurden. Dies spiegelt sich in ihrer maximalen Verschiebung wider. Anhand der unterschiedlich hohen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte lassen sich schon in erster Näherung Rückschlüsse auf die Lage des Gastes innerhalb der Pinzettenkavität ziehen. Bei bekannter Assoziationskonstante kann die Konzentration des Komplexes nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$[WG] = \frac{1}{2} \cdot \left( [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left( [W]_0 + [G]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [W]_0 \cdot [G]_0} \quad \text{Gl. 2.15}$$

- $[W]_0$  = Gesamtkonzentration des Wirtes
- $[G]_0$  = Gesamtkonzentration des Gastes
- $[WG]$  = Konzentration des 1:1-Komplexes

Während des Titrationsexperiments wurde die Verschiebung aller Protonen bei dem Startvolumen der Titrationslösung von 1.0 mL registriert, um zum einen nicht jedes einzelne Proton zu verfolgen, und zum anderen, da die Verschiebung des Gastes  $\Delta\delta$  bei der gewählten Konzentration am größten ist. Mit Hilfe der folgenden Gleichung (Gl. 2.16) wurden die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte für die anderen Protonen bestimmt.

Nach Umformen wird die vereinfachte Gleichung (mit  $\Delta\delta = \delta_0 - \delta_x$ , siehe auch Gl. 2.9) erhalten:

$$[WG] = [G]_0 \frac{\Delta\delta_1}{\Delta\delta_{1,\max}} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Für ein weiteres Proton gilt die analoge Gleichung mit anderen Verschiebungen:

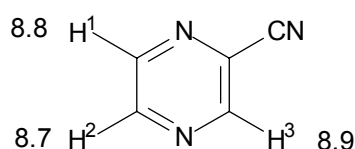
$$[WG] = [G]_0 \frac{\Delta\delta_2}{\Delta\delta_{2,\max}} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Durch Gleichsetzen von Gl. 2.16 und Gl. 2.17 erhält man schließlich Gleichung Gl. 2.18:

$$\Delta\delta_{2,\max} = \Delta\delta_2 \frac{\Delta\delta_{1,\max}}{\Delta\delta_1} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Am Beispiel der Komplexierung der Diacetoxypinzette **7** mit 2-Cyanpyrazin **18** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $21^\circ\text{C}$  soll die Vorgehensweise bei der Auswertung näher erläutert werden.

### 2-Cyanpyrazin



Die Berechnung der maximalen Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  wurde für das Proton ( $\text{H}^3$ ) mit einer Verschiebung von 8.9 ppm durchgeführt. Mit Hilfe des Solvers des Tabellenkalkulationsprogramms Excel<sup>[112]</sup> wurde die Assoziationskonstante  $K_a$  mit  $60 \text{ M}^{-1}$  berechnet. Die maximale Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  für dieses Proton ist mit 3.6 ppm berechnet worden. Die Verschiebungen für die beiden Protonen bei einem Reaktionsvolumen von 1 mL sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tab. 2.3: Berechnete, maximale, chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  der beiden Protonen ( $H^1$  und  $H^2$ ) bei bekannter Assoziationskonstante.

$\delta_0$ / ppm	$\delta_G$ / 1.0 mL	$\Delta\delta_G$ / ppm	$[WG] / M$	$[G]_0 / M$	$[W]_0 / M$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$
8.7	7.6	1.1	0.0124	0.0082	0.0062	3.0
8.8	8.1	0.7	0.0124	0.0082	0.0062	3.2

Mit dieser Methode konnten die maximalen Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  der übrigen Protonen einer Verbindung einfach berechnet werden.

Basierend auf dieser Methode wurden die Assoziationskonstanten der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Wirt-Gast-Komplexe ermittelt.

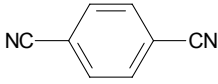
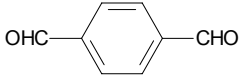
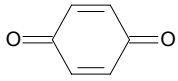



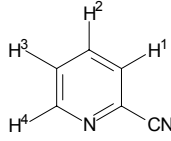
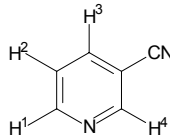
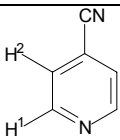
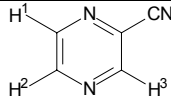
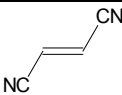
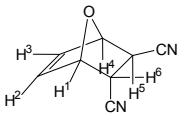
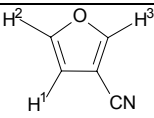
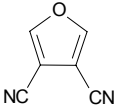
## 2.2.3.1 Bestimmung der Assoziationskonstante mit neutralen Substraten

Burkert und Kamieth konnten bereits zeigen, daß die molekularen Pinzetten **6** und **8** selektiv elektronenarme, aliphatische und aromatische Substrate komplexieren. Für die Untersuchung des Einflusses der Pinzetten auf Reaktionen waren die Assoziationskonstanten der in Tab. 2.4 aufgeführten, neutralen Moleküle von Bedeutung (siehe Kapitel 2.4, ab S. 160).

Da sowohl die Substrate als auch die molekulare Pinzette **7** in diesem Lösungsmittel gut löslich sind, wurden die meisten Titrationsen in Chloroform durchgeführt. Tab. 2.4 enthält eine Übersicht der einzelnen Substrate, die mit der Diacetoxypinzette **7** komplexiert wurden:

Tab. 2.4: Assoziationskonstanten  $K_a$ , die Verschiebung des Gastsignals  $\delta_0$ , die chemisch induzierte Verschiebung  $\delta_{\max}$  des Gastsignals und maximale chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  bei der Titration mit der Diacetoxypinzette **7** mit verschiedenen Gastmolekülen bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Substrat	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\delta_0$ , / ppm	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 <b>68<sup>a)</sup></b>	$110 \pm 10^{\text{a)}}$	7.8	4.1	3.7	-3.9
	$850 \pm 85^{\text{b)}}$	6.4	2.1	4.3	-2.8
 <b>71</b>	$18 \pm 2$	10.1	0.6 (ald.)	8.5	-1.5
		8.1	1.6 (arom.)	5.1	
 <b>30</b>	$12 \pm 1$	6.8	3.2	3.6	-1.7
 <b>17</b>	$18 \pm 2$	8.6	1.3	7.3	-1.7

Substrat	$K_a$ / $M^{-1}$	$\delta_0$ , / ppm	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta G$ / $kcal \cdot mol^{-1}$
 <b>23</b>	$25 \pm 2$	7.8 8.0 7.7 8.8	2.0 (1-H) 1.2 (2-H) 1.3 (3-H) 1.8 (4-H)	5.8 6.8 6.4 7.0	-1.9
 <b>22</b>	$25 \pm 3$	8.8 7.5 8.0 8.9	1.2 (1-H) 2.4 (2-H) 1.3 (3-H) 2.5 (4-H)	7.6 5.1 6.7 6.4	-1.9
 <b>21</b>	$28 \pm 3$	7.5 8.7	4.8 (1-H) 5.2 (2-H)	2.7 3.5	-2.0
 <b>18</b>	$60 \pm 6$	8.8 8.7 8.9	3.2 (1-H) 3.0 (2-H) 3.6 (3-H)	5.1 6.7 6.3	-2.4
 <b>13</b>	$10 \pm 1$	6.3	3.1	3.1	-1.5
 <b>12</b>	$7 \pm 1$	5.4 6.7 6.6 5.4 3.2 2.7	1.4 (1-H) 3.6 (2-H) 2.5 (3-H) 2.8 (4-H) 1.3 (5-H) 1.6 (6-H)	4.1 3.1 4.1 2.6 2.0 1.1	-1.1
 <b>74</b>	$12 \pm 1$	6.6 7.5 8.0	1.1 (1-H) 1.2 (2-H) 2.0 (3-H)	5.5 6.3 6.0	-1.5
 <b>52</b>	$204 \pm 20$	8.0	4.9	3.1	-3.1

a) Wert in  $CDCl_3$ , Dissertation Burkert<sup>[81]</sup>; b) in  $C_6D_6$

Für die folgenden Verbindungen konnte keine Komplexierung nachgewiesen werden. Alle Titrationsexperimente wurden in Chloroform durchgeführt.

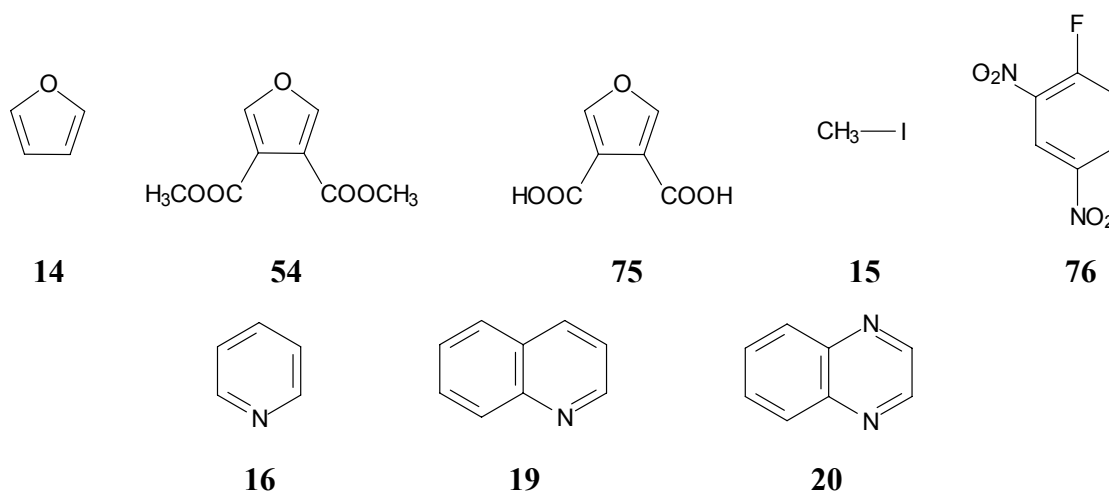

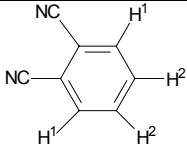
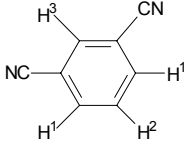
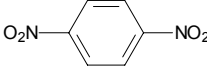
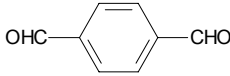

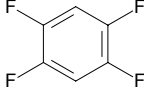



Abb. 2.36: Substrate, die mit der Diacetoxypinzette **7** keine Komplexe bilden.

Mit der Naphthalinpinzette **6** wurden die Assoziationskonstanten für die Komplexe mit Fumarsäuredinitril **13** und dem Cycloaddukt **12** aus Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** bestimmt, da sie für spätere Untersuchungen von Bedeutung sind. (Kapitel 2.4.2, S. 165). Da sich die Assoziationskonstanten der Komplexe mit der Naphthalinpinzette **6** von denen mit der Diacetoxypinzette **7** nicht wesentlich unterscheiden, wurde auf weitere Vergleichstitrationen mit **6** aufgrund der aufwendigeren Synthese der Naphthalinpinzette **6** verzichtet.

Im folgenden Abschnitt werden die  $\delta_{\max}$ -Werte für die bereits näher untersuchten Komplexe mit der **6** angeführt:

Tab. 2.5:  $\delta_{\max}$ -Werte für verschiedene mit der Naphthalinpinzette **6** titrierten Gästen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $21^\circ\text{C}$ .<sup>[81]</sup>

Gast	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\delta_{0, \text{Gast}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$\delta_{\max} / \text{ppm}$
 <b>68</b>	$110 \pm 10$	7.8	4.4	3.5
	$190 \pm 20^{\text{a)}$	7.8	4.4	3.4
	$138 \pm 14^{\text{b)}$	6.4	2.7	3.7
	$60 \pm 6^{\text{c)}$	7.9	2.9	5.0
 <b>77</b>	$40 \pm 4$	7.8 (1-H)	5.2 (1-H)	3.5
		7.7 (2-H)	2.6 (2-H)	5.1
 <b>78</b>	$85 \pm 9$	8.0 (3-H)	5.3 (3-H)	2.6
		7.9 (1-H)	2.6 (1-H)	5.3
		7.6 (2-H)	4.6 (2-H)	3.0
 <b>79</b>	$45 \pm 5$	8.4	5.5	2.9
 <b>71</b>	$35 \pm 4$	8.1 <sup>d)</sup>	1.6	6.5
		10.1 <sup>e)</sup>	0.6	9.5
 <b>30</b>	$23 \pm 2$	6.8	2.8	3.6
 <b>80</b>	$26 \pm 3$	7.1	1.2	5.9
 <b>17</b>	$8 \pm 1$	8.6	1.3	7.3

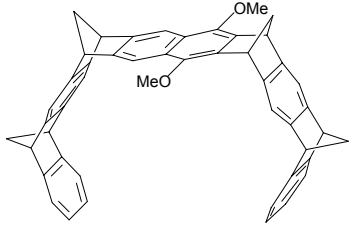
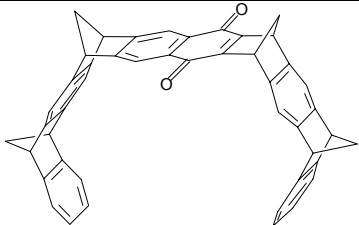
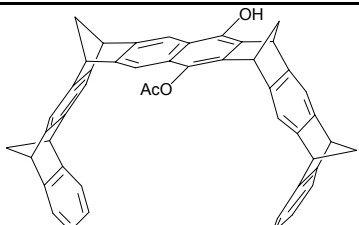
Gast	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\delta_{0, \text{Gast}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{max}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{max}} / \text{ppm}$
 <b>13<sup>f)</sup></b>	$26 \pm 3$	6.3	2.7	3.6
 <b>12<sup>f)</sup></b>	$6 \pm 1$	5.4	1.3 (1-H)	4.1
		6.7	3.4 (2-H)	3.3
		6.6	2.3 (3-H)	4.3
		5.4	2.3 (4-H)	3.2
		3.2	1.2 (5-H)	2.1
		2.7	1.5 (6-H)	1.2

<sup>a)</sup> bei  $-10^\circ\text{C}$ , <sup>b)</sup> in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>c)</sup> in  $\text{THF-}d_8$ , <sup>d)</sup> aromatisch, <sup>e)</sup> aldehydisch, <sup>f)</sup> diese Arbeit.

Für die maximale Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  von 1,4-Dicyanbenzol **68** wird ein kleinerer Wert gefunden als für 1,2-Dicyanbenzol **77** und 1,3-Dicyanbenzol **78**, da 1,4-Dicyanbenzol **68** nicht starr in der Rezeptorkavität liegt, sondern dynamischen Prozessen unterliegt, die später näher erläutert werden (siehe Kapitel 2.3, S. 96).

Die Komplexbildung von 1,4-Dicyanbenzol wurde auch mit anderen molekularen Pinzetten von Burkert untersucht. Tab. 2.6 zeigt die Ergebnisse:

Tab. 2.6:  $\delta_{\max}$ -Werte für 1,4-Dicyanbenzol **68**, mit verschiedenen, molekularen Pinzetten bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>[81]</sup>

Pinzette	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\delta_{0, \text{Gast}} / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$\delta_{\max} / \text{ppm}$
 <p><b>63</b></p>	$23 \pm 2$	7.8	4.4	3.4
 <p><b>67</b></p>	$9 \pm 1$	7.8	4.2	3.6
 <p><b>11</b> <sup>a)</sup></p>	$190 \pm 20$	7.8	4.03	3.8

<sup>a)</sup> diese Arbeit

Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\max}$  des Gastsignals in den Komplexen des gleichen Gastes und unterschiedlicher Wirte, Lösungsmittel oder Temperaturen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Dies läßt sich damit erklären, daß die chemische Verschiebung des Gastsignals im Komplex wesentlich durch die magnetische Anisotropie der Benzolringe des Rezeptors bestimmt wird und durch die Parameter wie Druck, Temperatur und Lösungsmittel nur wenig verändert werden sollte.

$$\Delta\delta_{\max}(G) = \delta_{\max}(G) - \delta_0(G) \quad \text{Gl. 2.19}$$

Für die in unterschiedlichen Lösungsmitteln titrierten Substrate wurden in etwa gleiche  $\delta_{\max}$ -Werte gefunden, Ausnahme bildete hier das in THF- $d_8$  untersuchte 1,4-Dicyanbenzol **68**. Wie zuvor gezeigt, hatte die Temperatur ebenfalls keinen Einfluß auf den  $\delta_{\max}$ -Wert.

Lediglich der mit der Diacetoxypinzette **7** in Benzol- $d_6$  ermittelte Wert wich deutlich von den anderen  $\delta_{\max}$ -Werten ab (siehe Tab. 2.5, S. 54).

Die  $\delta_{\max}$ -Werte von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Gegenwart verschiedener, molekularer Pinzetten **6**, **7**, **11**, **63** und **67** in Chloroform sind sich sehr ähnlich. Der Einfluß der Substituenten an der zentralen Spacereinheit der Pinzette spielt für die Komplexierung daher nur eine unbedeutende Rolle. Die Kavitäten der einzelnen Pinzetten verhalten sich gegenüber dem gleichen Substrat nahezu gleich.

Die mit der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** untersuchten Substrate wie Pyrazin **17** und das Cycloaddukt **12** aus Furan **14** und Fumarsäuredinitril **13** zeigen ein ähnliches Bild.

Zusammenfassend bedeuten diese Ergebnisse, daß veränderte äußere Parameter, wie Temperatur und Lösungsmittel, keinen Einfluß auf den  $\delta_{\max}$ -Wert haben. Auch der Einfluß der Substituenten an der Pinzette war vernachlässigbar klein.

### 2.2.3.2 Bestimmung der Assoziationskonstante mit kationischen Substraten

In der Literatur sind bereits mehrere Wirt-Verbindungen, z. B. neutrale Calixarene, bekannt, die kationische Substrate in lipophilen Lösungsmitteln sehr gut komplexieren. Unter diesen Bedingungen treten Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen in den Hintergrund, auch der solvophobe Effekt des Lösungsmittels trägt kaum zu einer bindenden Kraft bei. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt basieren auf der Anziehung zwischen positiv geladenem Gast und den elektronenreichen Areneinheiten des Wirtes (Kation- $\pi$ -Wechselwirkung).<sup>[18,19,21,115,116]</sup>

Auch geladene Wirtmoleküle, wie die von Dougherty synthetisierten Cyclophane **3**,<sup>[117,118]</sup> sind in wässrigem Medium in der Lage mit geeigneten Gästen zwei verschiedene Arten von Bindungen einzugehen. Dabei handelt es sich um Wechselwirkungen elektrostatischer und hydrophober Natur. In organischen Lösungsmitteln überwiegen Wasserstoffbrückenbindungen, in geringem Ausmaß sind auch  $\pi$ -Wechselwirkungen beteiligt.

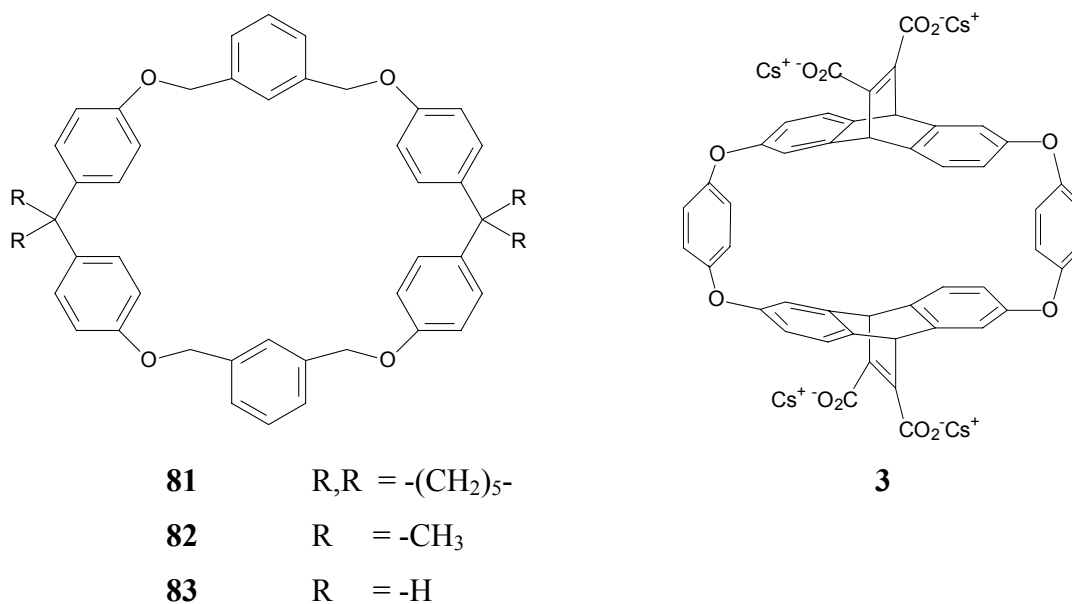


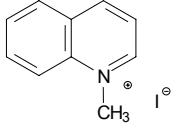
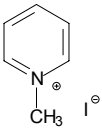
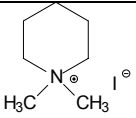
Abb. 2.37: Die linke Seite zeigt ein neutrale Cyclophane **81-83** nach Cort<sup>[21]</sup> und auf der rechten Seite ist ein geladenes Cyclophan **3** nach Dougherty<sup>[118]</sup> dargestellt.

Beide Moleküle sind in der Lage, quartäre Ammoniumsalze zu komplexieren. Das Cyclophan **3** assoziiert Kationen wesentlich besser. Mit **3** als Wirt und **84** als Substrat werden Assoziationskonstanten von bis zu  $4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  erhalten.

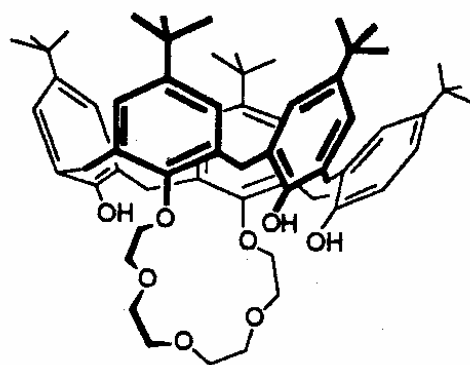
Das Cyclophan **81** assoziiert kationische Gäste nur schwach ( $K_a = 12\text{-}47 \text{ M}^{-1}$ ).



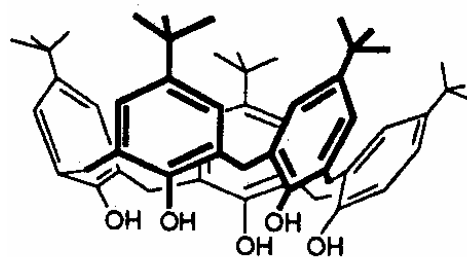
Tab. 2.7: Assoziationskonstanten  $K_a$  und die maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  einiger ausgewählter kationischer Gäste in Gegenwart des Cyclophans **81**, bestimmt in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ .<sup>[21]</sup>

Substrat	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$
 <b>84</b>	32	1.5 ( $\text{CH}_3$ ), 1.6 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 2.1 ( $\gamma\text{-CH}$ )
 <b>85</b>	18	2.0 ( $\text{CH}_3$ ), 1.8 ( $\alpha\text{-CH}$ ), 2.1 ( $\beta\text{-CH}$ )
 <b>86</b>	< 5	0.040 ( $\text{CH}_3$ ), 0.033 ( $\beta\text{-CH}$ )

Mit in der Gruppe Mandolini / Cort synthetisierten Calixarene **87** und **88** werden durch Variation des Lösungsmittels und Wahl des geeigneten Gastes Assoziationskonstanten von knapp  $1000 \text{ M}^{-1}$  erhalten.<sup>[19]</sup>



**87**

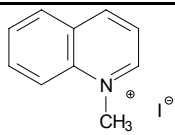
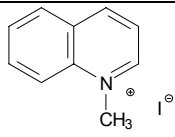
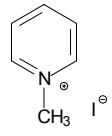


**88**

Abb. 2.38: 1,3-gebrücktes Calix[5]Krone **87** und ein mobiles Konformer **88**.<sup>[19]</sup>

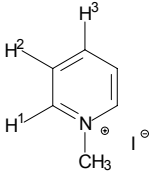
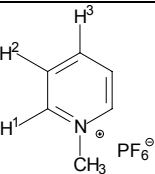
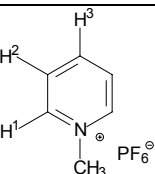
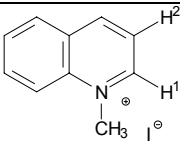
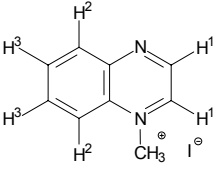
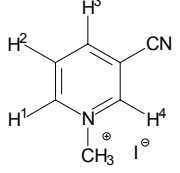
In der folgenden Tabelle sind einige ausgewählte Assoziationskonstanten  $K_a$  der Komplexe von **87** bzw. **88** mit verschiedenen Substraten zusammengefaßt.

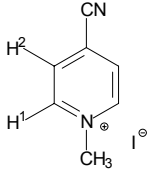
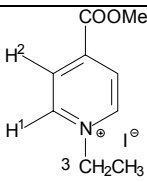
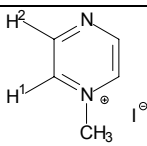
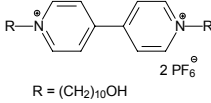
Tab. 2.8: Assoziationskonstanten  $K_a$  und die maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  einiger ausgewählter kationischer Gäste in Gegenwart der Calixarene **87** und **88**, bestimmt bei 30°C.<sup>[19]</sup>

Substrat	LM	$K_a / \text{M}^{-1}$ von <b>87</b>	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$ von <b>87</b>	$K_a / \text{M}^{-1}$ von <b>88</b>	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$ von <b>88</b>
 <b>84</b>	CDCl <sub>3</sub>	24	1.4 (CH <sub>3</sub> ), 2.7 ( $\alpha$ -CH), 0.9 ( $\gamma$ -CH)	< 5	0.16 (CH <sub>3</sub> ), 0.05 ( $\beta$ -CH), 0.13 ( $\gamma$ -CH)
 <b>84</b>	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	930	1.9 (CH <sub>3</sub> )	n.b.	n.b.
 <b>85</b>	CDCl <sub>3</sub>	54	2.1 ( $\alpha$ -CH)	12	1.6 (CH <sub>3</sub> )

Die Naphthalinpinzette **6** als ungeladener Wirt verfügt über eine elektrostatisch negativ geladene Kavität, kationische und elektronenarme Substrate werden sehr gut assoziiert. **6** sollte in der Lage sein, Derivate von Pyridiniumkationen bis zu einer Größe von der des Chinolins bzw. Chinoxalins zu komplexieren. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Salze in Chloroform wurden die Titrationen in Gemischen aus Chloroform und Aceton bzw. Chloroform und Methanol durchgeführt.<sup>[81,82,101,109,111]</sup>

Tab. 2.9: Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$ , chemische Verschiebung des Gastsignals  $\delta_0$ , bei der Titration der Diacetoxypinzette **7** mit verschiedenen Substraten bei 21°C. Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Gast	Lösungsmittel 1:1	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\delta_0, \text{Gast}$ / ppm	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta G$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>85</b>	CDCl <sub>3</sub> :	1070 ± 50	9.3	3.1 (1-H)	6.1	-4.1
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		8.3	3.6 (2-H)	4.7	
			8.8	3.8 (3-H)	4.9	
			4.7	1.8 (CH <sub>3</sub> )	2.8	
 <b>89</b>	CDCl <sub>3</sub> :	166 ± 17	8.2	4.1 (1-H)	4.1	-3.0
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		8.6	4.5 (2-H)	4.1	
			9.0	5.0 (3-H)	4.0	
			4.6	2.3 (CH <sub>3</sub> )	2.3	
 <b>89</b>	CDCl <sub>3</sub> :	247 ± 50	8.1	4.1 (1-H)	4.0	-3.2
	Methanol- <i>d</i> <sub>4</sub>		8.5	4.8 (2-H)	3.7	
			8.8	5.1 (3-H)	3.7	
			4.4	1.2 (CH <sub>3</sub> )	2.2	
 <b>84</b>	CDCl <sub>3</sub> :	520 ± 50	7.7	2.7 (1-H)	5.0	-3.7
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		6.5	2.8 (2-H)	3.7	
 <b>90</b>	CDCl <sub>3</sub> :	110 ± 50	10.0	2.4 (1-H)	7.6	-2.8
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		9.7	1.1 (2-H)	7.4	
			8.5	1.0 (3-H)	7.4	
			4.9	2.0 (CH <sub>3</sub> )	2.8	
 <b>73</b>	CDCl <sub>3</sub> :	460 ± 50	9.54	3.0 (1-H)	6.5	-3.6
	Methanol- <i>d</i> <sub>4</sub>		8.27	2.8 (4-H)	5.4	
			4.51	0.5 (CH <sub>3</sub> ) (2-,3-H n.b.)	4.0	

Gast	Lösungsmittel 1:1	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\delta_0, \text{Gast}$ / ppm	$\Delta\delta_{\text{max}}$ / ppm	$\delta_{\text{max}}$ / ppm	$\Delta G$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>72</b>	CDCl <sub>3</sub> :	406 ± 40	9.6	5.5 (1-H)	4.1	-3.5
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		8.6	4.7 (2-H)	3.9	
			4.8	1.1 (CH <sub>3</sub> )	3.7	
 <b>91</b>	CDCl <sub>3</sub>	3800 ± 380	8.6	4.1 (1-H)	4.4	-4.8
			9.6	4.0 (2-H)	5.6	
			5.1	1.0 (CH <sub>3</sub> )	4.2	
 <b>92</b>	CDCl <sub>3</sub> :	1100 ± 110	9.5	4.2 (1-H)	5.3	-4.1
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		9.4	3.9 (2-H)	5.4	
			4.8	1.7 (CH <sub>3</sub> )	3.0	
 <b>93<sup>b</sup></b>	CDCl <sub>3</sub> :	2500 ± 250	8.7	1.5 (1-H)	7.2	
			9.3	1.7 (2-H)	7.6	
	Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>		4.6	0.4 (CH <sub>2</sub> )	4.2	

Anhand der bestimmten Assoziationskonstanten erkennt man, daß positiv geladene Verbindungen von der Diacetoxypinzette **7** sehr gut komplexiert werden, auch wenn sie die Größe des Chinolinsystems erreichen. Die gute Komplexierung resultiert aus der Kation- $\pi$ -Wechselwirkung von der elektronenreichen Kavität der Pinzette mit der positiven Ladung des Stickstoffatoms.

*N*-Methyl-Chinoliniumiodid **84** wurde besser assoziiert als *N*-Methyl-Chinoxaliniumiodid **90**, weil es über ein zusätzliches Wasserstoffatom verfügt, das mit den Areneinheiten der Pinzette eine weitere CH- $\pi$ -Wechselwirkung eingehen kann. Dies wirkte sich wiederum stabilisierend auf den Komplex aus.

Auch der Einfluß des Gegenions auf die Komplexierung wurde untersucht. *N*-Methyl-Pyridiniumsalze mit verschiedenen Gegenionen werden unterschiedlich stark gebunden. Das Iodid wird um einen Faktor 6 besser assoziiert als das entsprechende Hexafluorphosphat, weil es besser polarisierbar ist und sich aufgrund seiner geringeren Größe (Molekylvolumen: 63.6 Å (I<sup>-</sup>) und 89.7 Å (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), berechnet mit AM1) näher an die Kavität begeben konnte.

Die Titrationsen werden in verschiedenen Lösungsmittelgemischen durchgeführt, da sich die Salze nur sehr schlecht in reinem Chloroform lösen. Lösungsmittelleffekte spielen in der Wirt-Gast-Chemie eine entscheidende Rolle. Schwache nichtkovalente Wechselwirkungen können durch unterschiedliche Solvatationsenthalpien der freien Wirt- bzw. Gastverbindungen und ihrer supramolekularen Komplexe häufig verstärkt aber auch kompensiert werden.<sup>[119]</sup> Bevor die Bildung eines Komplexes eintritt, müssen Wirt und Gast desolvatisiert werden. Ist die Wechselwirkung zwischen Wirt bzw. Gast und dem Lösungsmittel sehr stark, so ist die aufzubringende Desolvationsenergie, die aufgebracht werden muß, sehr hoch. Sie kann sogar den Energiegewinn des assoziativen Prozesses der Komplexbildung übertreffen.<sup>[120-123]</sup>

Kamieth hatte bereits gezeigt,<sup>[82]</sup> daß die Benzolpinzette **8** mehrfach alkylierte Ammoniumsalze aufgrund ihrer Größe und ihrer sphärischen Geometrie nicht komplexiert. Lediglich das  $\text{PF}_6^-$ -Salz des Di-*n*-butylammoniums konnte schwach assoziiert werden. Die Diacetoxypinzette **7** verhielt sich gegenüber Ammoniumsalzen ähnlich wie die kleinere Benzolpinzette **8**. **7** komplexierte Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat **94** nicht. Offenbar ist die Kavität für Tetraammoniumsalze zu klein. Außerdem sind keine  $\text{N}^+-\text{H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen möglich.

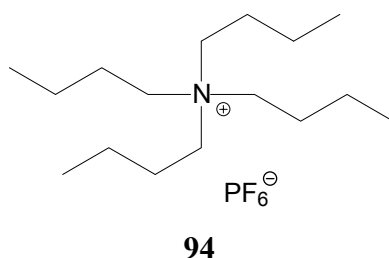


Abb. 2.39: Struktur von Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat **94**.

Untersuchungen mit 4,4'-Bipyridylen zeigten, daß diese noch stärker assoziiert wurden als Pyridiniumsalze, die lediglich über eine positive Ladung verfügten. Dies konnte Kamieth bereits mit der Benzolpinzette zeigen.<sup>[82]</sup> Eine Abhängigkeit der Assoziationskonstante von der Größe des Restes R konnte nicht festgestellt werden, lediglich eine Lösungsmittelabhängigkeit. Zunehmende Mengen an Aceton im Lösungsmittelgemisch halbieren die Assoziationskonstante. Aceton tritt mit der Viologenverbindung bei der Komplexbildung durch die Pinzette in Konkurrenz.

## 4,4'-Bipyridyle

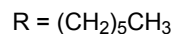
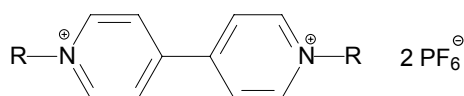
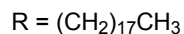
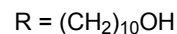
**95****96****93**

Abb. 2.40: 4,4'-Bipyridylverbindungen.

Für jede der abgebildeten Verbindungen hat Kamieth Assoziationskonstanten von ca.  $130 \text{ M}^{-1}$  gemessen, mit der Diacetoxypinzette **7** konnte sie, im Falle des Diols **93**, auf  $2500 \text{ M}^{-1}$  gesteigert werden. Die größere Kavität ist gut geeignet, Kationen dieser Art zu komplexieren. Die Viologenverbindung trat von der nach unten geöffneten Seite der Pinzette in die Kavität. Bei weiter voneinander entfernten Seitenarmen, wie im Falle der Pinzetten mit einer Naphthalineinheit im Spacer, wird dieser Vorgang vereinfacht.

Die einzelnen Protonen der 4,4'-Bipyridylverbindungen erfuhren in Abhängigkeit der Entfernung von der Kavität unterschiedliche maximale Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}}$ .

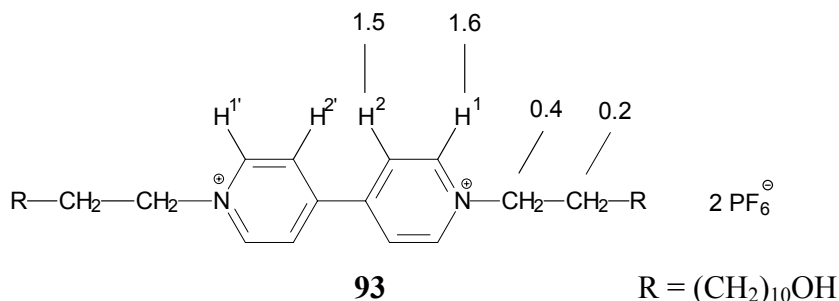


Abb. 2.41: Maximale  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen  $\Delta\delta_{\text{max}}$  in  $\text{CDCl}_3$ : Aceton- $d_6$  (1 : 1) verschiedener Protonen des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit **93** bei  $21^\circ\text{C}$ . Die größeren  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte der aromatischen Protonen deuten an, daß dieser Pyridinring in der Kaviät liegt.

Allerdings beobachtet man für die (1:1)-Komplexe mit symmetrisch substituierten Viologenkomplexen für die Pyridylprotonen nur einen Satz von  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen. Die  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte dieser Protonen z.B. von Komplexen **93** (Abb. 2.41, S. 64) sind signifikant kleiner als die der einfachen Pyridiniumsalze (z. B. das Kosower Salz **91**, Tab. 2.10, S. 66). Dieses Ergebnis läßt sich mit einem auf der NMR-Zeitskala schnellen durch eine "Shuttle"-

Bewegung verursachten Austausch der komplexierten und unkomplexierten Pyridineinheit erklären (siehe Abb. 2.42 a). Es ist kaum anzunehmen, daß der Komplex **93@7** eine symmetrische Struktur besitzt. In diesem Fall hätte man für die Protonen H<sup>2</sup> und H<sup>2'</sup> die größte Hochfeldverschiebung erwartet. In dieser Arbeit werden keine weiteren Versuche unternommen, beispielsweise durch temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, den Austausch der komplexierten und unkomplexierten Pyridinium-Einheit nachzuweisen.

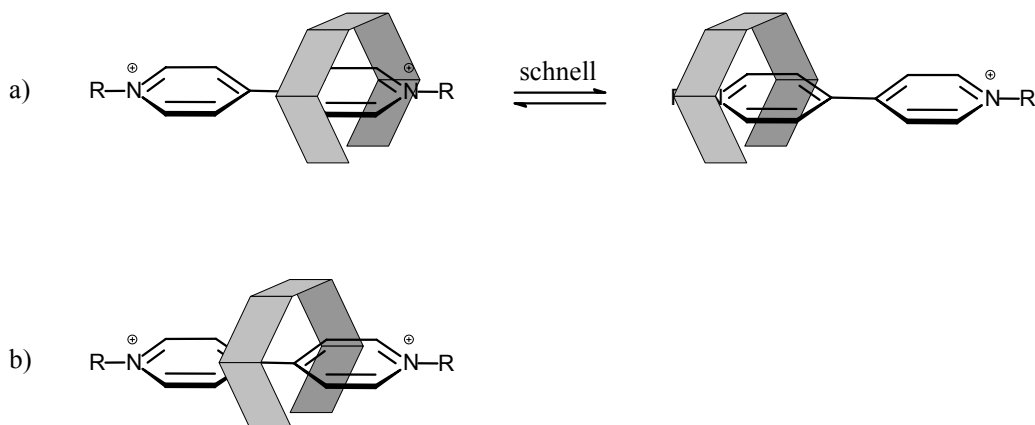
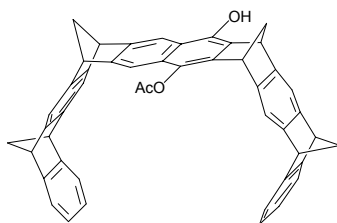


Abb. 2.42: a) Austausch der komplexierten und unkomplexierten Pyridiniumprotonen in der unsymmetrischen (1:1)-Komplexstruktur **93@7**. b) Symmetrische Komplexstruktur von **93@7**.

Mit der unsymmetrisch substituierten Acetoxyhydroxypinzette **11** werden mit kationischen Salzen die in Tab. 2.10 aufgeführten Assoziationskonstanten erhalten:

**11**

Tab. 2.10: Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  bei der Titration von Acetoxyhydroxypinzette **11** mit verschiedenen Gastmolekülen bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Gast	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta G$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>92</b>	ca. 32 000 (fest-flüssig- Extration)	n.b.	-6.1
 <b>91</b>	1097 ± 110	4.2 (1) 4.2 (2) 1.1 (3)	-4.1



## 2.2.4 Bestimmung der Assoziationskonstante $K_a$ durch fest-flüssig-Extraktion für den Komplex der Diacetoxypinzette **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72**

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Assoziationskonstanten  $K_a$  in Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen bestimmt, in denen sowohl der Rezeptor als auch das Substrat in homogener Lösung vorlagen.  $K_a$  kann auch von Substraten in Lösungsmitteln bestimmt werden, in denen sie nicht löslich sind, in Gegenwart des Rezeptors jedoch eine wesentlich höhere Löslichkeit erfahren. Dies wird mit Hilfe der fest-flüssig-Extraktionsmethode realisiert.<sup>[124]</sup>

Ist die Sättigungskonzentration  $[G]_{sat}$  eines Gastmoleküls bekannt, so kann man anhand von Gl. 2.1 die Assoziationskonstante  $K_a$  bestimmen. Die Sättigungskonzentration  $[G]_{sat}$  wird gleich der Konzentration an freiem Gast  $[G]$  in reinem Chloroform gesetzt (Gl. 2.20). Die Differenz zur Gesamtkonzentration an Gast in einer Chloroformlösung des Komplexes ist dann gleich der Konzentration an Komplex  $[WG]$  (Gl. 2.21). Die Konzentration an freiem Wirt  $[W]$  läßt sich aus der Differenz der Gesamtkonzentration an Wirt  $[W]_0$  und der Konzentration an Komplex  $[WG]$  berechnen (Gl. 2.22):

$$[G] = [G]_{sat} \quad \text{Gl. 2.20}$$

$$[WG] = [G]_0 - [G]_{sat} \quad \text{Gl. 2.21}$$

$$[W] = [W]_0 - [WG] \quad \text{Gl. 2.22}$$

$[G]_{sat}$       Sättigungskonzentration des Gastes in reinem Lösungsmittel

$[W]_0$       Gesamtkonzentration Wirt

$[G]_0$       Gesamtkonzentration Gast

Wird Gl. 2.22 in Gl. 2.2 eingesetzt, ergibt sich Gl. 2.23:

$$K_a = \frac{([G]_0 - [G]_{sat})}{([W]_0 - [G]_0 + [G]_{sat}) \cdot [G]_{sat}} \quad \text{Gl. 2.23}$$

Zunächst mußte die Sättigungskonzentration  $[G]_{sat}$  von *N*-Methyl-4-cyanpyridinium-Iodid **72** in Chloroform bestimmt werden. Hierzu wurde eine Suspension des Salzes in Chloroform zehn Minuten lang im Ultraschallbad behandelt und anschließend für zehn Minuten



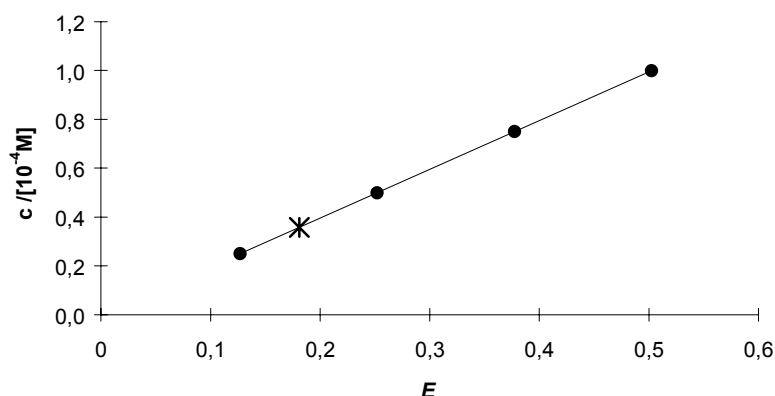


Abb. 2.43: Konzentration  $c$  der wässrigen Lösungen von *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72** in Abhängigkeit der Extinktion  $E$  bei  $\lambda = 277$  nm. Mit • sind die Daten aus Tab. 2.11 gekennzeichnet. \* stellt den Wert der Sättigungskonzentration dar, die Linie die Regressionsgerade.

Die Geradengleichung wurde durch lineare Regression erhalten, indem die gemessene Extinktion  $E$  gegen die Konzentration  $c$  aufgetragen wurde:

$$c = 1.9967 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot E + 3.4 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{Gl. 2.25}$$

Aus der gemessenen Extinktion von  $E = 0.181$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 277$  nm wurde mit Gleichung (Gl. 2.25) die Sättigungskonzentration  $[G]_{\text{sat}}$  von *N*-Methyl-4-cyanpyridinium-Iodid **72** in Chloroform mit  $c = 3.58 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  berechnet.

Anschließend wurde eine Lösung von 10.8 mg der Diacetoxypinzette **7** in 1 mL Chloroform ( $[W]_0 = 1.54 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72** versetzt und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nachdem die Suspension zentrifugiert und die Lösung dekantiert worden waren, wurde ein 500 MHz  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum aufgenommen, um  $[G]_0$  zu bestimmen. Die stark hochfeldverschobenen Gastsignale wurden integriert, woraus sich für  $[G]_0$  eine Konzentration von  $c = 1.219 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  ergab. Nach Gleichung (Gl. 2.23) ergab sich eine Assoziationskonstante  $K_a$  von  $50\,000 \text{ M}^{-1}$ .

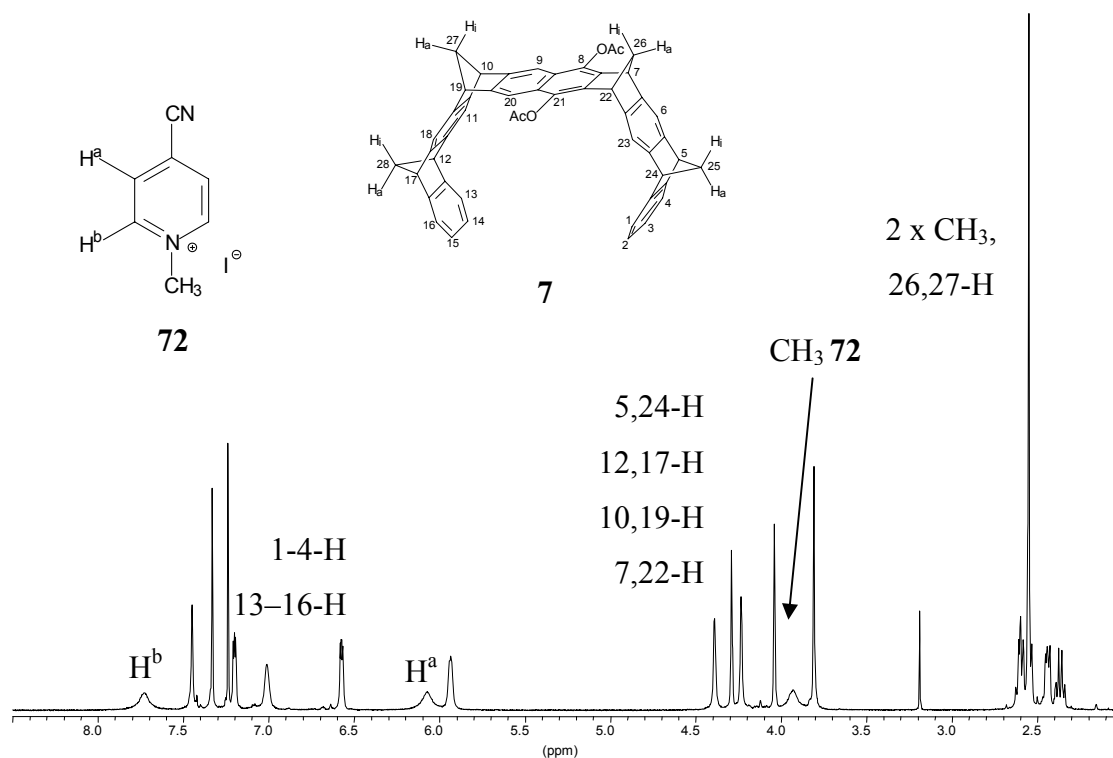


Abb. 2.44: Spektrum von **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72**.

Mit Hilfe eines 2D-*HH*-NOESY-Spektrums konnten die Signale dem Wirt und Gast eindeutig zugeordnet werden (siehe Abb. 2.45).

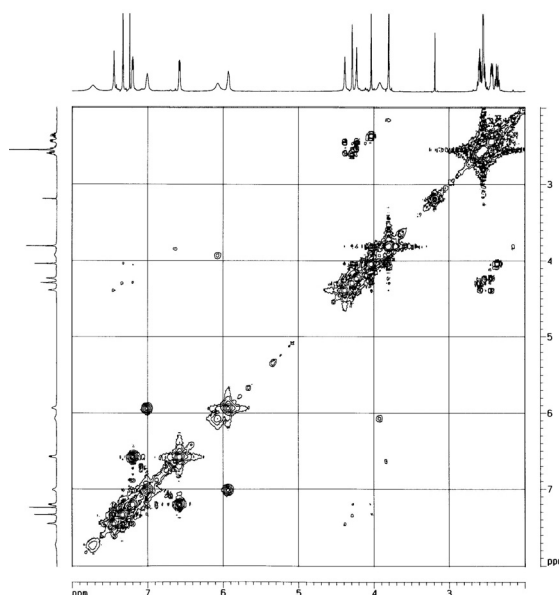


Abb. 2.45: 2D-*HH*-NOESY-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 21°C) des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72**. Für die Signale bei 3.94 ppm ( $\text{CH}_3$ ) und 6.13 ppm ( $\text{H}^a$ ) wird eine Kopplung gefunden, so daß diese eindeutig dem Gast **72** zugeordnet werden können.

Mittels Extraktion und UV/VIS-Spektroskopie wurde die Assoziationskonstante von der Diacetoxypinzette **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid ermittelt (siehe Kapitel 2.2.4, S. 67). Die maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  der Gastprotonen konnte auf dem Weg nicht ermittelt werden. Zudem ist das Verfahren sehr aufwendig, so daß auf weitere Messungen verzichtet wurde.

### 2.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die untersuchten molekularen Pinzetten Naphthalinpinzette **6**, Diacetoxypinzette **7** und die unsymmetrisch substituierte Hydroxyacetoxypinzette **11** komplexieren bevorzugt elektronenarme, aromatische bzw. aliphatische, chinoide und kationische Substrate.<sup>[81,82]</sup> Semiempirisch mit der AM1-Methode durchgeführte Rechnungen der elektrostatischen Potentialoberfläche haben gezeigt, daß die Kavität ein negatives Potential aufweist. Damit wurde wiederum belegt, daß die intermolekularen Wechselwirkungen auf elektrostatischen Kräften basieren und bevorzugt Substrate, die über elektronenziehende Gruppen, wie Cyangruppen, z. B. bei 3,4-Dicyanfuran **52**, verfügen, gebunden werden. Kationische Verbindungen wurden bis zur Größe des *N*-Methyl-chinolinium- **84** bzw. *N*-Methyl-chinoxaliniumiodids **90** gebunden. Wird die Komplexbildung von Salzen mittels fest-flüssig-Extraktion in Chloroform untersucht, so werden Assoziationskonstanten im Bereich von mehr als  $10^4 \text{ M}^{-1}$  erhalten. 2,4-Difluornitrobenzol **76** wird aufgrund der ungünstigen Geometrie nicht komplexiert. Auch Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome und Carbonylgruppen üben neben den Cyangruppen einen elektronenziehenden Effekt auf aromatische Ringe aus. Dennoch kommt es bei Substraten wie Pyridin **16**, Chinolin **19**, Chinoxalin **20** und Furan **14** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** nicht zur Komplexbildung, da offenbar der elektronenziehende Effekt dieser Substituenten zu gering ist. Außerdem dürfte die Größe der Substrate noch eine wichtige Rolle für die Komplexbildung spielen. Beispielsweise scheint die Estergruppe von Furan-3,4-dicarbon säuremethylester **54** im Vergleich zur Cyangruppe zu sperrig zu sein, so daß mit **54** anders als mit 3,4-Dicyanfuran **52** keine Komplexbildung mit der Diacetoxypinzette **7** zu beobachten ist. Zudem können Solvations- und Desolvationsvorgänge im Rahmen dieser schwachen intramolekularen Wechselwirkung eine dominierende Rolle spielen.

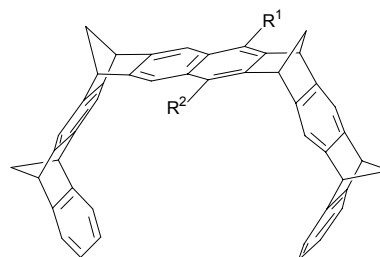
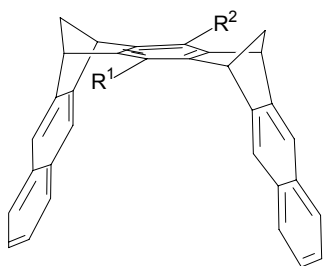
Ein Vergleich der Assoziationskonstanten der geladenen mit denen der ungeladenen Substrate zeigt, daß die Kationen wesentlich besser assoziiert werden. Auch wenn die ungeladenen Moleküle über elektronenziehende Gruppen verfügten, wurden sie, bis auf zwei Ausnahmen - 3,4-Dicyanfuran **52** in  $\text{CDCl}_3$  und 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  - schlechter komplexiert. Als treibende Kraft für die Komplexbildung kationischer Substrate durch die molekularen Pinzetten sind Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen der positiven Ladung mit den fünf Areneinheiten der Wirtverbindung.

Wurde die Titration in einem Lösungsmittel durchgeführt, in dem der Gast nur sehr schlecht löslich war, so wurde die Assoziationskonstante mittels Extraktion ermittelt. Die Salze

wurden durch jede Pinzette sehr stark komplexiert. Die Pinzette fungierte hierbei als Lösungsvermittler. Der Gast lag nahezu vollständig komplexiert vor. Für das *N*-Methylpyraziniumiodid **92** war die Assoziation durch die Naphthalinpinzette **6** am stärksten.

Ein Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  für die Komplexe mit der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** hat gezeigt, daß die beiden Acetoxy-Gruppen an der zentralen Spacereinheit nahezu keinen Einfluß auf die Größe von  $K_a$  haben. Arbeiten von Panitzky<sup>[125]</sup> und Polkowska<sup>[107]</sup> haben ergeben, daß bei hydroxy-funktionalisierte Klammern höhere Assoziationskonstanten aufweisen. Aus diesem Grund sollen auch mit der 8-Acetoxy-21-Hydroxy-(5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24 $\alpha$ ) 5,7,10,12,17,19,22,24-octahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen Pinzette **11** die Komplexbildungseigenschaften untersucht werden.

Die folgenden, molekularen Klammern wurden auf ihre Komplexbildungseigenschaften untersucht:



<b>97</b>	$R^1 = R^2 = \text{OAc}$
<b>98</b>	$R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{OAc}$
<b>99</b>	$R^1 = R^2 = \text{OH}$
<b>100</b>	$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{COOEt}$
<b>101</b>	$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{COOH}$
<b>102</b>	$R^1 = R^2 = \text{OCONHPh}$

<b>6</b>	$R^1 = R^2 = \text{H}$
<b>7</b>	$R^1 = R^2 = \text{OAc}$
<b>63</b> <sup>[81]</sup>	$R^1 = R^2 = \text{OMe}$
<b>11</b>	$R^1 = \text{OAc}, R^2 = \text{OH}$
<b>64</b> <sup>[107]</sup>	$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{COOEt}$
<b>65</b> <sup>[107]</sup>	$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{COOH}$
<b>66</b> <sup>[107]</sup>	$R^1 = R^2 = \text{OCH}_2\text{COOK}$
<b>67</b> <sup>[81]</sup>	Naphthochinonpinzette

Da die Assoziationskonstanten mit 1,4-Dicyanbenzol **68** sehr klein sind, wird die Komplexbildung mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** als Substrat untersucht.

Tab. 2.12: Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  bei der Titration verschiedener Klammern mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Klammer	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta G$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
<b>97</b> <sup>[125]</sup>	140 ± 14	3.4	-2.9
<b>98</b> <sup>[125]</sup>	490 ± 49	3.4	-3.6
<b>99</b> <sup>[125]</sup>	2180 ± 218	3.6	-4.5
<b>102</b> <sup>[107]</sup>	558 ± 55	3.8	-3.7
<b>100</b> <sup>[107]</sup>	8 ± 1	(3.5)	-1.2
<b>101</b> <sup>[107]</sup>	5 ± 1	(3.5)	-0.9

Für die beiden Klammern **100** und **101** ist die Komplexbildung aufgrund der Seitenarme so gering, daß keine zuverlässigen Ergebnisse für die maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  erhalten werden.

Da die Komplexe der Pinzetten mit 1,4-Dicyanbenzol **68** vergleichbare Stabilität wie die der Klammern mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** besitzen, wurde der Substituenteneffekt auf die Komplexstabilität der Pinzetten und Klammern mit Hilfe der beiden Substrate untersucht.



Tab. 2.13: Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebungen  $\Delta\delta_{\max}$  bei der Titration von 1,4-Dicyanbenzol **68** mit verschiedenen Pinzetten bei 21°C in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Pinzette	Lösungsmittel	$K_a / \text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max}$	$\Delta G$
			/ ppm	/ kcal · mol <sup>-1</sup>
<b>11</b>	CDCl <sub>3</sub>	190 ± 19	4.0	-3.1
<b>6</b> <sup>[81]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	110 ± 11	4.3	-2.8
<b>7</b> <sup>[81]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	110 ± 11	4.1	-2.7
<b>63</b> <sup>[81]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	23 ± 2	4.4	-1.8
<b>67</b> <sup>[81]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	9 ± 1	4.2	-1.2
<b>64</b> <sup>[107]</sup>	CDCl <sub>3</sub>	17 ± 2	4.3	-1.6
<b>65</b> <sup>[107]</sup>	CDCl <sub>3</sub> /Aceton- <i>d</i> <sub>6</sub>	14 ± 1	4.0	-1.5
<b>65</b> <sup>[107]</sup>	CD <sub>3</sub> OD	177 ± 18	4.4	-3.0
<b>66</b> <sup>[107]</sup>	CD <sub>3</sub> OD	141 ± 14	4.2	-2.9

Ein Vergleich der Assoziationskonstanten  $K_a$  für die Komplexbildung zwischen den verschiedenen Pinzetten und 1,4-Dicyanbenzol **68** (siehe Tab. 2.13) zeigt, daß der Einbau von Hydroxy-Gruppen an der zentralen Spacereinheit zu stabileren Komplexen führt. Zurückzuführen ist dies auf den unterschiedlichen sterischen Einfluß der funktionellen Gruppe und der zusätzlichen Möglichkeit zur Ausbildung nicht-kovalenter Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat. Sterisch anspruchsvollere Gruppen an der zentralen Spacereinheit, wie bei **64** oder **65**, führen im unpolaren Lösungsmittel zu deutlich schwächeren Komplexen. Komplexe zwischen den Pinzetten **65** und **66** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** weisen in einem polaren, protischen Lösungsmitteln wie Methanol etwa die gleiche Stabilität auf wie für die Naphthalinpinzette **6**, die Diacetoxypinzette **7** und die Acetoxyhydroxypinzette **11** in Chloroform. Eine OCH<sub>2</sub>-Gruppe in den Seitenarmen der zentralen Spacereinheit ist nach Kraftfeldrechnungen zur Kavität hingerrichtet und schirmt diese sterisch ab, so daß die Komplexstabilität abnimmt. Die Chinonpinzette **67** komplexiert 1,4-Dicyanbenzol **68** nur sehr schwach, weil das negative Potential in der Kavität reduziert ist und somit auch die attraktiven, elektrostatischen Wechselwirkungen.

Wenn von den molekularen Pinzette mit dem Substrat Cokristalle erhalten werden konnten, so ist die Lage des Substrates in der Kavität bekannt. Steht die Kristallstrukturanalyse nicht zur Verfügung, lassen sich ausschließlich mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (MMFF94)

dennoch Rückschlüsse auf die Komplexstruktur ziehen. Beispiele für die gute Berechnung der Strukturen sind die Komplexe der beiden molekularen Naphthalinpinzetten **6** und **7** mit den Gästen 1,4-Dicyanbenzol **68**, 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und auch Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**, bei denen die Kristallstrukturanalyse mit der berechneten Struktur verglichen werden kann. Demnach sollten die Berechnungen der Strukturen für die Komplexe mit *p*-Benzochinon **30**, 2-Cyanpyridin **23** und 4-Cyanpyridin **21** ebenfalls gute Hinweise auf die Lage des Substrates innerhalb der Rezeptorkavität geben.

Die Äquivalenz der Protonen in den Komplexen der Naphthalinpinzetten mit Substraten wie 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und 1,4-Dicyanbenzol **68** und anderer *p*-di-substituierter Substrate weisen auf Rotationen der komplexierten Substrate innerhalb der Pinzettenkavitäten hin, die rasch auf der NMR-Zeitskala erfolgen. Dies wird in den folgenden Kapiteln näher untersucht.

### 2.2.6 Bestimmung der Reaktionsenthalpie $\Delta H$ und der Reaktionsentropie $\Delta S$ aus der Temperaturabhängigkeit von $K_a$

Anhand der Assoziationskonstante läßt sich die Stärke eines Komplexes ablesen. Um weitere Informationen über die bindenden Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast zu erhalten, werden die Komplexbildungsenthalpie  $\Delta H$  und -entropie  $\Delta S$  benötigt. Beide Werte geben Auskunft über die unterschiedlichen Triebkräfte innerhalb eines Komplexes, die zur freien Komplexbildungsenthalpie  $\Delta G$  beitragen.

Über die Gibbs-Gleichung (Gl. 2.26) sind die Assoziationskonstante  $K_a$  und die freie Komplexbildungsenergie  $\Delta G$  miteinander verbunden. Die Komplexbildungsenthalpie  $\Delta H$  und -entropie  $\Delta S$  lassen sich nach der van't Hoff'schen Reaktionsisotherme (Gl. 2.27) berechnen:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_a \quad \text{Gl. 2.26}$$

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Gl. 2.27}$$

$$\text{mit } R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Auftragung von  $(R \cdot \ln K_a)$  gegen  $T^{-1}$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta H$  und einem Ordinatenabschnitt  $\Delta S$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  kann die Assoziationsenthalpie  $\Delta H$  berechnet werden. Dazu wurde die Hoch- oder Tieffeldverschiebung der Gastsignale  $\Delta\delta$  in Gegenwart bzw. in Abwesenheit der molekularen Pinzetten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Voraussetzung für diese Methode war, daß  $\delta_{\text{max}}$  von der Temperatur unabhängig ist. Dies war bei den hier vorliegenden Systemen der Fall, da sich die Komplexgeometrie bei unterschiedlichen Temperaturen nicht ändert.<sup>[81, 82]</sup> Demonstriert wird diese Abhängigkeit anhand der Komplexe, deren Signalverschiebung auch unter Druckeinfluß untersucht worden sind (siehe Kapitel 2.2.7, S. 87).

Die Verschiebungen der Gastsignale von *p*-Benzochinon **30**, Terephthalsäurealdehyd **71** und 1,4-Dicyanbenzol **68** waren in deuteriertem Chloroform bei Änderung der Temperatur gering,

während im Gegensatz die von **68** in Benzol- $d_6$  signifikant waren. Bei allen Systemen wurde eine lineare Abhängigkeit der Protonenverschiebung von der Temperatur gefunden:

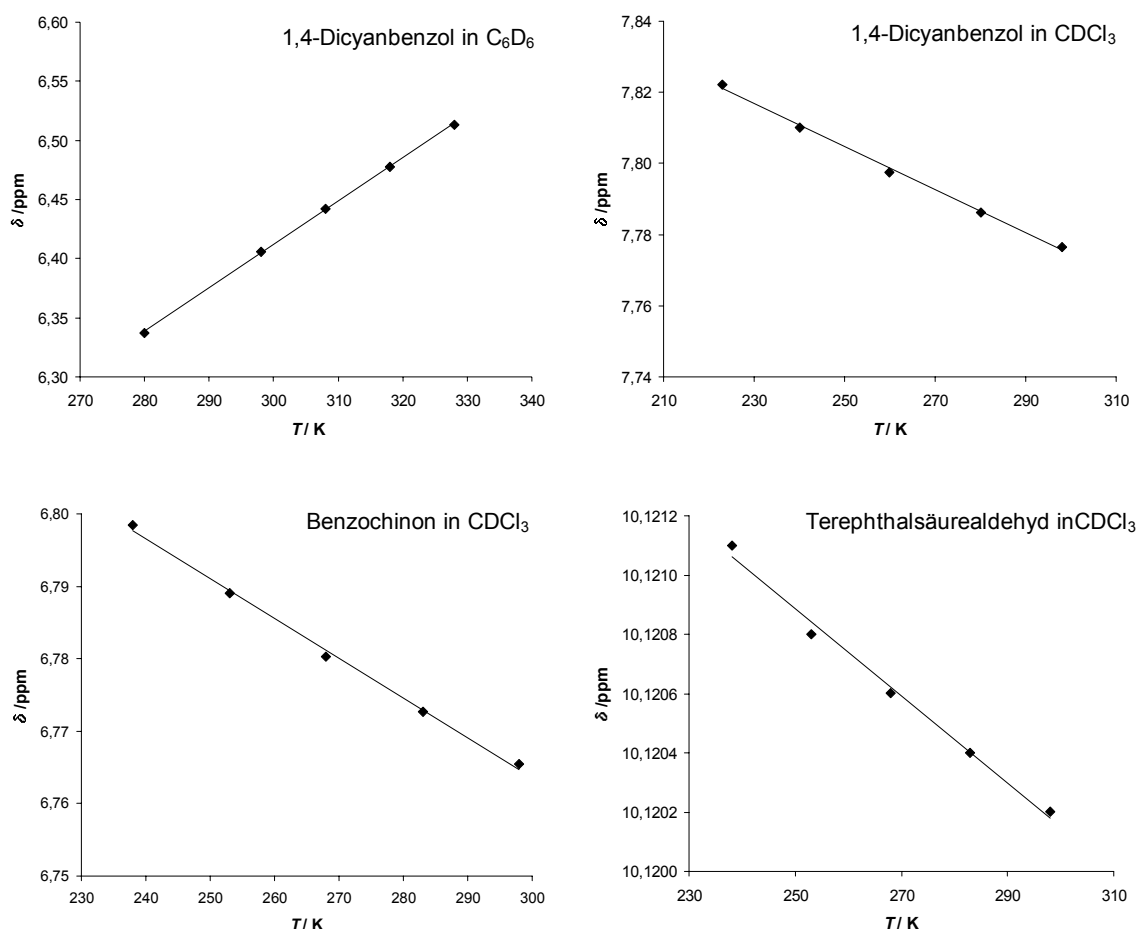


Abb. 2.46: Lineare Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$  bzw. Chloroform und *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** in Chloroform.

Mit Hilfe der aus der Temperaturabhängigkeit von  $\delta_0$  berechneten Geradengleichungen läßt sich für jede Temperatur die jeweilige chemische Verschiebung von **68**, **30** und **71** berechnen (siehe auch Kapitel 5.4, S. 338).

Wurden die temperaturabhängigen, chemischen Verschiebungen der unkomplexierten Gastsignale bei der Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  bei den verschiedenen Temperaturen der daraus resultierenden Assoziationsenthalpie  $\Delta H$  und der Assoziationsentropie  $\Delta S$  mitberücksichtigt, ergaben sich in den meisten Fällen nur geringfügige Abweichungen zu den Werten, bei denen angenommen wurde, daß die Verschiebung des Gastsignals temperaturunabhängig sei. Eine Ausnahme ist die

Verschiebung von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ .  $K_a$  stellt die berechnete Assoziationskonstante unter Nichtberücksichtigung und  $K_{a,korr}$  unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastes dar.  $\delta$  ist die experimentell beobachtete, gemittelte, chemische Verschiebung des Signals von freiem und komplexiertem Gast und  $\delta_0$  die des freien Gastes bei der jeweiligen Temperatur. Hierfür werden die Beispiele *p*-Benzochinon **30** in Chloroform und 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol angeführt.

In der folgenden Abbildung ist die chemische Verschiebung  $\delta$  der Gastprotonen in Abhängigkeit der Temperatur für das System Diacetoxypinzette **7** und 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$  dargestellt:

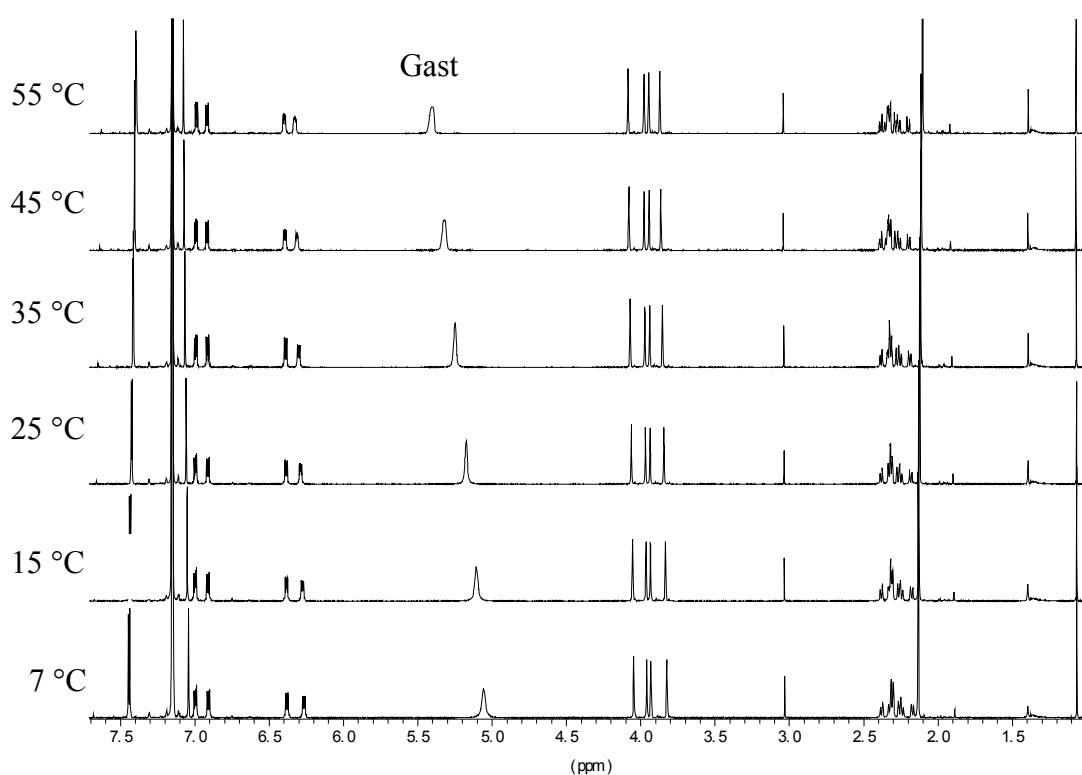


Abb. 2.47: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (500 MHz) von 1,4-Dicyanbenzol **68** ( $c = 7.5$  mM) und der Diacetoxypinzette **7** ( $c = 8$  mM) bei 25 - 50°C in Benzol- $d_6$ .

Aus den in Abb. 2.47 dargestellten Spektren läßt sich ablesen, daß sich mit abnehmender Temperatur die Signale der Gastprotonen etwas verbreitern. Dies ist auf intra- und intermolekular Austauschprozesse zurückzuführen.

$\delta_{\max}$  ist unabhängig von Temperatur und dem verwendeten Lösungsmittel. Um dies zu verdeutlichen, werden auch die Werte für  $\delta_{\max}$ , der bereits von Burkert durchgeführten Titrations, angegeben.<sup>[81]</sup>

Die im folgenden Abschnitt betrachteten Assoziationskonstanten  $K_a$  mit den dazugehörigen Werten für die Assoziationsenthalpie  $\Delta H$ , -entropie  $\Delta S$  und -energie  $\Delta G$  wurden ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Gastsignale in Abwesenheit der Pinzette berechnet. Die Assoziationskonstante wurde nach Gleichung Gl. 2.28 berechnet:

$$K_a = \left( \frac{1}{[W]_0 - \left( \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}} \cdot [G]_0 \right)} \right) \cdot \left( \frac{\frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}}}{1 - \frac{\Delta\delta}{\Delta\delta_{\max}}} \right) \quad \text{Gl. 2.28}$$

Anhand der Analyse von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** wird die Vorgehensweise zur Berechnung der thermodynamischen Werte gezeigt. Dieser Analyse wurde die aus einer  $^1\text{H}$ -NMR-Titration gewonnene Assoziationskonstante  $K_a(\mathbf{68}) = 850 \text{ M}^{-1}$  und  $\delta_{\max}(\mathbf{68}) = 2.1 \text{ ppm}$  bei  $21^\circ\text{C}$  zugrunde gelegt. Die Assoziationskonstanten  $K_a$  und die  $\Delta\delta_{\max}$ -Werte bei den anderen Temperaturen werden aus den in Tab. 2.14 und Tab. 2.15 angegebenen 'single point'-Analysen von  $\delta(\mathbf{68})$  und den daraus berechneten Konzentrationen  $[G]$ ,  $[W]$  und  $[WG]$  ermittelt.

Tab. 2.14: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta(G)$  des Gastsignals von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$  in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** bei verschiedenen Temperaturen  $T$ , die daraus berechneten Assoziationskonstanten  $K_a$  im Komplettierungsgleichgewicht ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von  $\delta$ , (mit  $[7]_0 = 8.1 \text{ mM}$  und  $[\mathbf{68}]_0 = 9.6 \text{ mM}$ ),  $\delta_0$  bei  $21^\circ\text{C} = 6.41 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\max} = 4.31 \text{ ppm}$  und  $\Delta\delta_{\max} = 2.10 \text{ ppm}$ ).

$T$ / K	$\delta(G)$ / ppm	$1/T$ / $\text{K}^{-1}$	$[G]$ / M	$[WG]$ / M	$[W]$ / M	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$R \cdot \ln K_a$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
328	5.4025	0.0030	0.0050	0.0046	0.0034	267	46.4508
318	5.3199	0.0031	0.0046	0.0050	0.0031	351	48.7264
308	5.2467	0.0032	0.0043	0.0053	0.0027	453	50.8544
298	5.1721	0.0034	0.0040	0.0057	0.0024	599	53.1713
288	5.1040	0.0035	0.0036	0.0060	0.0021	789	55.4624
280	5.0568	0.0036	0.0034	0.0062	0.0019	970	57.1795

Tab. 2.15 enthält die Assoziationskonstanten unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta(G)$  des Gastes 1,4-Dicyanbenzol **68**:

Tab. 2.15: 'Single point'-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette mit einem  $\delta_{\max} = 4.31$  ppm ( $[7]_0 = 8.1$  mM und  $[68]_0 = 9.6$  mM) unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastsignals  $\delta_0$  (G).

$T$ / K	$\delta(G)$ / ppm	$\delta_0$ (G) / ppm	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$[G]$ / M	$[WG]$ / M	$[W]$ / M	$K_{a, \text{kor.}}$ / M <sup>-1</sup>	$R \cdot \ln K_a$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
328	5.4025	6.5131	2.2041	0.0048	0.0048	0.0032	316	11.4221
318	5.3199	6.4779	2.1689	0.0045	0.0051	0.0029	392	11.8480
308	5.2467	6.4423	2.1333	0.0042	0.0054	0.0027	478	12.2420
298	5.1721	6.4058	2.0968	0.0040	0.0057	0.0024	596	12.6795
288	5.1040	6.3879	2.0789	0.0037	0.0059	0.0022	731	13.0858
280	5.0568	6.3673	2.0583	0.0035	0.0061	0.0019	906	13.5115

Die Auftragung von  $R \cdot \ln K_a$  gegen  $T^{-1}$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta H$  und einem Ordinatenabschnitt  $\Delta S$ .

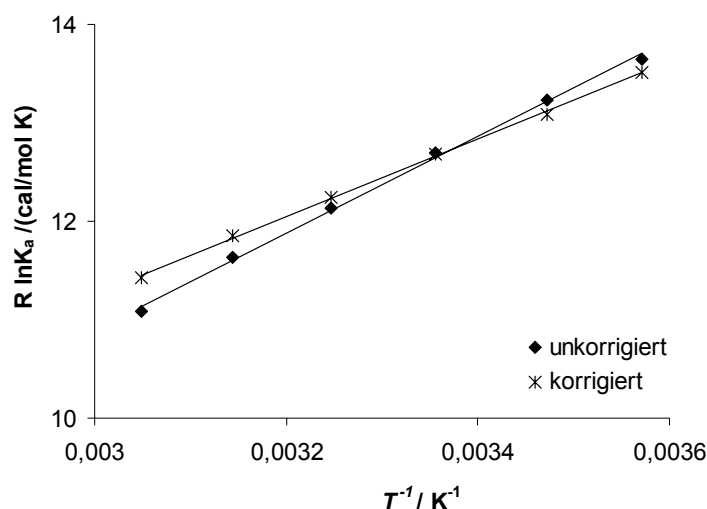


Abb. 2.48: Auftragung der in Tab. 2.14 und Tab. 2.15 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\blacklozenge$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Nach (Gl. 2.28) werden für die Gibbs-Assoziationsenthalpie  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpie  $\Delta H$ , Assoziationsentropie  $\Delta S$ , ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$  (unkorrigiert) und unter Berücksichtigung der  $K_{a,korr}$  (korrigiert) folgende Werte erhalten:

Tab. 2.16: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **7@68** in Benzol- $d_6$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-3.3 \pm 0.1$	$-4.9 \pm 0.1$	$-5.6 \pm 0.6$
korrigiert	$-3.9 \pm 0.1$	$-3.8 \pm 0.2$	$-0.2 \pm 0.5$

Für 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol muß die relativ starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_0$ , die auf eine signifikante Wechselwirkung zwischen **68** und den Benzolsolvensmolekülen hinweist, bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $K_a$  und der daraus resultierenden, thermodynamischen Parameter  $\Delta H$  und  $\Delta S$  berücksichtigt werden.



Wenn die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_0$  des Gastsignals in Abwesenheit der molekularen Pinzette wesentlich kleiner ist, liegen andere Verhältnisse vor:

Tab. 2.17: 'Single point'-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit *p*-Benzochinon **30** in Chloroform: Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **7** mit einem  $\delta_{\max} = 3.57$  ( $[7]_0 = 6.8$  mM und  $[30]_0 = 0.0120$  M).

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korrr.}} / \text{M}^{-1}$
298	6.5527	6.7654	3.1954	14	12
283	6.4988	6.7727	3.2027	17	16
268	6.4317	6.7803	3.2103	23	22
253	6.3483	6.7891	3.2191	31	31
238	6.2545	6.7985	3.2285	42	43

Die Auftragung von  $R \cdot \ln K_a$  gegen  $T^{-1}$  ergibt eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta H$  und einem Ordinatenabschnitt  $\Delta S$ .

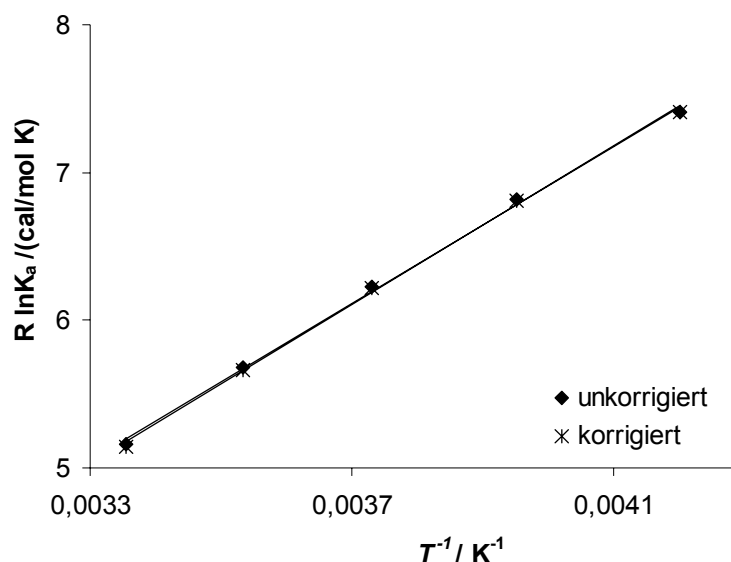


Abb. 2.49: Auftragung der in Tab. 2.17 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression (♦ = unkorrigiert und \* = korrigiert).

Nach Gl. 2.28 werden für die Gibbs-Assoziationsenthalpie  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpie  $\Delta H$ ,

Assoziationsentropie  $\Delta S$ , ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten (unkorrigiert) und unter Berücksichtigung der  $K_{a, \text{kor}}$  (korrigiert) folgende Werte erhalten:



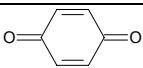
Tab. 2.18: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **30@7** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .


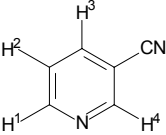
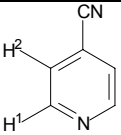
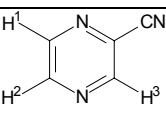
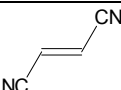
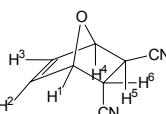
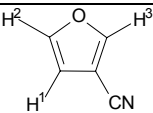
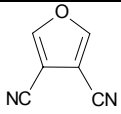
	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-1.5 \pm 0.1$	$-2.5 \pm 0.1$	$-3.3 \pm 0.2$
korrigiert	$-1.5 \pm 0.1$	$-2.6 \pm 0.1$	$-3.8 \pm 0.4$

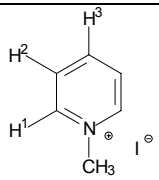
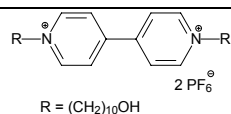
Anhand dieses Beispiels wurde verdeutlicht, daß sich die Assoziationskonstanten  $K_a$  nur im Rahmen der Fehlergrenzen von 10% ändern. Auch die Abweichung der thermodynamischen Parameter lag in der gleichen Größenordnung. Weitere Beispiele befinden sich im Anhang (Kapitel 5.4, S. 338).

In der folgenden Tabelle sind Enthalpie  $\Delta H$ , Entropie  $\Delta S$  und freie Assoziationsenergie  $\Delta G$  an und die Assoziationskonstante  $K_a$  zusammengefaßt.

Tab. 2.19: Assoziationskonstanten  $K_a$ , Assoziationsentropie  $\Delta S$ , Assoziationsenthalpie  $\Delta H$  und freie Assoziationsenthalpie  $\Delta G$  ausgewählter Komplexe mit **7** bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ .

Substrat	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 <b>68</b>	$110 \pm 10$	-2.8	$-1.9 \pm 0.2$	$7.6 \pm 0.5$
	$850 \pm 85^{\text{a)}$	-3.9	$-4.9 \pm 0.1$	$-0.2 \pm 0.5$
 <b>71</b>	$18 \pm 2$	-1.7	$-2.3 \pm 0.2$	$-2.2 \pm 0.2$
 <b>30</b>	$12 \pm 1$	-1.5	$-2.6 \pm 0.2$	$-3.8 \pm 0.5$

Substrat	$K_a$ / $M^{-1}$	$\Delta G$ / $kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta H$ / $kcal \cdot mol^{-1}$	$\Delta S$ / $cal \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 <b>17</b>	$18 \pm 2$	$-1.7$	$-1.9 \pm 0.1$	$-0.3 \pm 0.1$
 <b>22</b>	$25 \pm 3$	$-1.9$	$-2.2 \pm 0.1$	$-0.2 \pm 0.1$
 <b>21</b>	$28 \pm 3$	$-2.0$	$-1.8 \pm 0.1$	$0.2 \pm 0.1$
 <b>18</b>	$60 \pm 6$	$-2.4$	$-2.3 \pm 0.1$	$-0.4 \pm 0.1$
 <b>13</b>	$10 \pm 1$	$-1.5$	$-2.4 \pm 0.1$	$-2.0 \pm 0.2$
 <b>12</b>	$7 \pm 1$	$-1.1$	$-0.24 \pm <0.1$	$2.4 \pm 0.2$
 <b>74</b>	$12 \pm 1$	$-1.5$	$-0.8 \pm <0.1$	$2.2 \pm 0.2$
 <b>52</b>	$204 \pm 20$	$-3.1$	$-5.5 \pm 0.1$	$-6.8 \pm 0.7$

Substrat	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 <b>85</b>	$1070 \pm 100^{\text{b)}$	-4.1	$-0.8 \pm <0.1$	$-6.9 \pm 0.7$
 <b>93</b>	$2500 \pm 250^{\text{b)}$	-4.6	$-2.5 \pm 0.1$	$6.9 \pm 0.7$

a)  $\text{C}_6\text{D}_6$ , b)  $\text{CDCl}_3$ :Aceton- $d_6$  1:1

Weiteren Aufschluß über die Stabilität der gebildeten Komplexe geben die thermodynamischen Parameter. Hierzu liefert die Reaktionsenthalpie einen wesentlichen Beitrag, wie man es auch für die diskutierten attraktiven Substrat-Rezeptor-Wechselwirkungen erwartet, die nach den *EPS*-Berechnungen hauptsächlich elektrostatischer Natur sind. Die Reaktionsentropien variieren in einem Bereich von  $\Delta S = +2.4$  bis  $-6.9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Nach den bisher geführten Diskussionen sollten die negativen  $\Delta S$ -Werte im wesentlichen aus der Assoziation von Substrat und Rezeptor resultieren. Hier spricht die Solvation von Substrat und Rezeptor vor der Komplexbildung und damit die Desolvation im Zuge der Komplexbildung keine wesentliche Rolle. In Fällen, in denen  $\Delta S$  positiv ist, sollten dagegen die durch die Desolvation bewirkte Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen die Reaktionsentropie maßgeblich bestimmen.<sup>[50,126]</sup> Die Reaktionsentropie ist nicht ausschließlich durch die genannten Effekte aber auch durch die Substratmobilität innerhalb der Rezeptorkavität bestimmt (nicht-kovalente Konformationsumwandlungen). Weiteren Aufschluß über den Effekt der Entropie auf die unterschiedlichen Prozesse wie Assoziation, Desolvation und Mobilität von Substrat im Komplex gibt das Studium des Druckeffekts auf die Assoziationskonstante  $K_a$ .

### 2.2.7 Bestimmung der thermodynamischen Parameter eines Komplexes mittels druckabhängiger 'single-point'-NMR-Analyse

Um weitere Informationen über den Komplexierungsvorgang zu erhalten, kann neben der Solvens- und Temperaturabhängigkeit der Komplexbildungskonstanten  $K_a$  auch deren Druckabhängigkeit untersucht werden.

Unabhängig beobachtete Druckeffekte auf chemische Reaktionen können im Gegensatz zu Reaktionen in der Gasphase nicht mehr durch Konzentrationsänderungen erklärt werden, da Flüssigkeiten im Vergleich zu Gasen nur wenig kompressibel sind. Verantwortlich für die Lage des chemischen Gleichgewichts bzw. für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit sind das Reaktions- ( $\Delta V$ ) bzw. das Aktivierungsvolumen ( $\Delta V^\ddagger$ ).

Beide Größen  $\Delta V$  und  $\Delta V^\ddagger$  lassen sich aus der Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie  $\Delta G$  und der Gibbs-Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  ableiten:

$$\Delta V^\ddagger = \left( \frac{\partial \Delta G^\ddagger}{\partial p} \right)_T = \left( - \frac{\partial \ln k_p}{\partial p} \right)_T \cdot RT \quad \text{Gl. 2.29}$$

$$\Delta V = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \left( - \frac{\partial \ln K_p}{\partial p} \right)_T \cdot RT \quad \text{Gl. 2.30}$$

$k_p, K_p$	=	Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante beim Druck $p$
$\Delta V^\ddagger, \Delta V$	=	Aktivierungs- bzw. Reaktionsvolumen
$\Delta G^\ddagger, \Delta G$	=	Gibbs-Aktivierungs- bzw. Gibbs-Reaktionsenthalpie

$\Delta V$  ergibt sich aus der Differenz der partiellen Molvolumina von Produkten und Edukten.  $\Delta V^\ddagger$  ist im Rahmen der Eyring-Theorie für kinetische Prozesse als Differenz der partiellen Molvolumina von Übergangszustand und Edukten definiert.<sup>[127,128]</sup>

Das partielle Molvolumen setzt sich aus Molekülgröße und Solvathülle zusammen und ist abhängig von Wechselwirkungen zwischen Molekül und Solvens. Die hier untersuchten Komplexierungsgleichgewichte lassen sich mit Gl. 2.30 beschreiben.

Die Komplexstabilität beruht in den meisten Fällen auf einem Enthalpiegewinn ( $\Delta H < 0$ ), während die Reaktionsentropie sowohl negativ ( $\Delta S < 0$ ), das wird für die Assoziation auch erwartet, als auch positiv sein kann ( $\Delta S > 0$ ). Positive  $\Delta S$ -Werte erklärt man damit, daß vor

der eigentlichen Komplexbildung zunächst durch Desolvatation Lösungsmittelmoleküle aus der Rezeptorkavität austreten oder das Substratmolekül seine Solvathülle abstreift.<sup>[51-54]</sup> Eine Volumenkontraktion ( $\Delta V < 0$ ) wird für die Assoziation erwartet. Die Desolvatation von Rezeptor und Substrat, die mit einer Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen bei der Komplexbildung verbunden ist, führen zu einer Volumenaufweitung, die die durch die Assoziation bewirkte Volumenkontraktion kompensieren kann. Assoziation und Desolvatation sollten somit ähnliche Effekte auf die Reaktionsentropie ausüben. Die Assoziation führt jeweils zu einem negativen Beitrag, während die Desolvatation, die Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen jeweils zu einem positiven Beitrag zur Reaktionsentropie und -volumen liefern sollte. Unter der Voraussetzung, daß keine weiteren Effekte für die thermodynamischen Parameter  $\Delta V$  und  $\Delta S$  verantwortlich sind, erwartet man eine Korrelation von  $\Delta V$  und  $\Delta S$ .<sup>[105,106]</sup> Eine lineare Korrelation von  $\Delta V$  und  $\Delta S$  hat man für die Lösungsmittelabhängigkeit der Dissoziation von etwa 30 Carbonsäuren bzw. anderen Säuren gefunden.

Die Druckabhängigkeit des Komplexierungsgleichgewichts wurde wie bei den temperaturabhängigen Untersuchungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt (siehe auch Kap. 2.2.6, S. 77). Wiederum wurde die Verschiebung des Gastsignals  $\delta$  in Abwesenheit der Pinzette betrachtet. Die druckabhängigen Messungen wurden mit einem Bruker ARX-400 Spektrometer bei einer Frequenz von 400 MHz im Arbeitskreis von Prof. Merbach an der Universität Lausanne durchgeführt. Der für die Hochdruck-NMR-Spektroskopie entwickelte Probenkopf ist in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt:

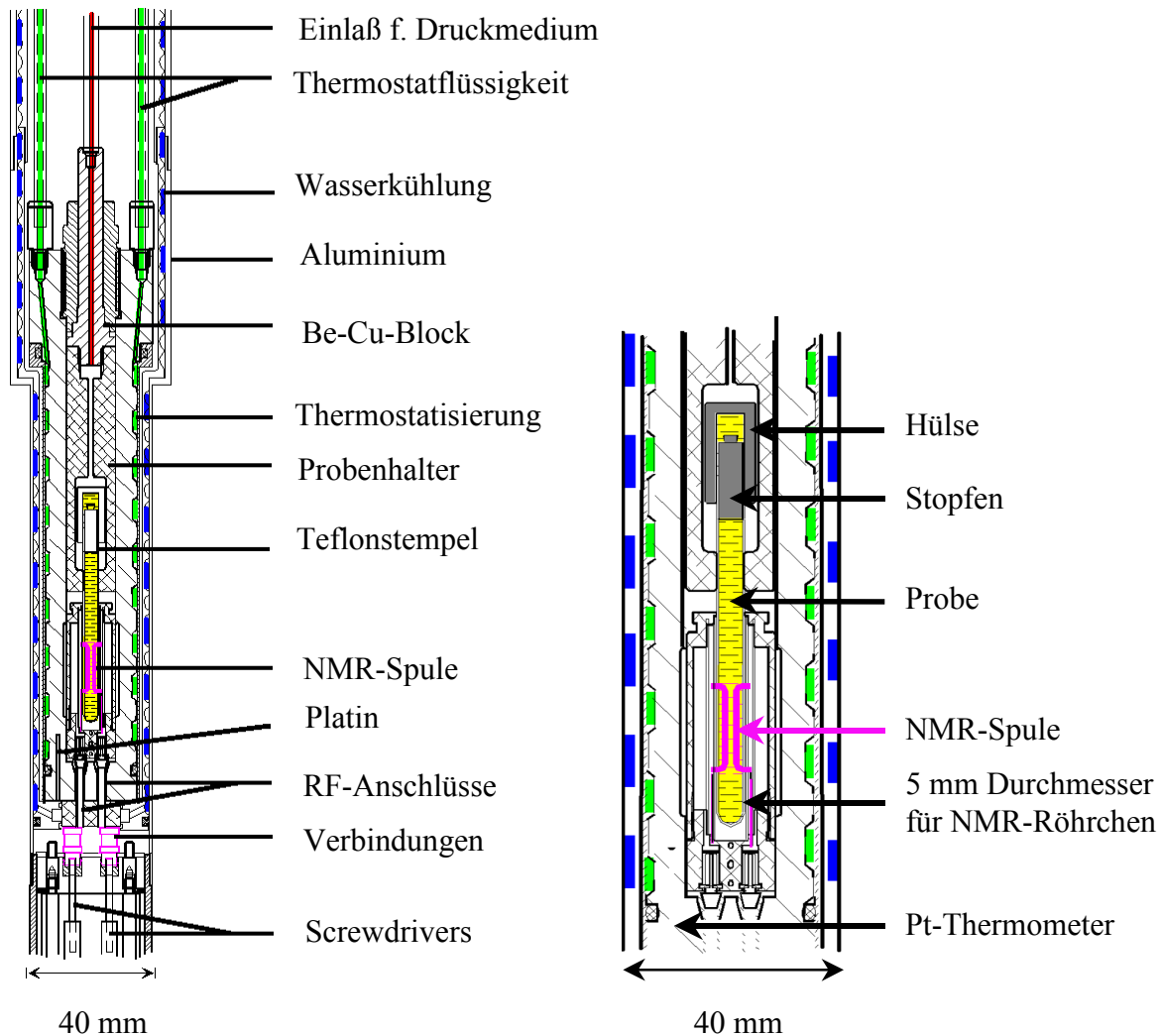


Abb. 2.50: Schematische Darstellung des Hochdruck-NMR-Probenkopfs.

Der Probenkopf befindet sich in einem Beryllium-Kupfer-Block, der mit einer externen Druckleitung verbunden ist. Das Druckmedium (Tetrachlorethylen) wird mit einer Handdrehpumpe auf die Probe gegeben. Mit dieser Technik lassen sich Drücke von bis zu 2 kbar einstellen, die über die beweglichen Stempel des Probenröhrchens auf die Probe übertragen werden. Die Probe wird über eine externe Spirale thermostatisiert (−40 bis 150°C). Das NMR-Röhrchen ist etwa 60 mm lang und hat einen Durchmesser von 5 mm. Mit einem Teflonstopfen muß es blasenfrei verschlossen werden und darf nicht verkanten. Über den Teflonstopfen wird eine weitere Teflonhülse gestülpt und das Röhrchen in einen speziellen Probenhalter gespannt.

Um den Einfluß des Drucks auf das Komplexierungsgleichgewicht zu ermitteln, wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen und Zusammensetzungen vermessen. Zunächst mußte der Gast alleine vermessen werden, um den Einfluß des Druckes auf die chemische

Verschiebung der Gastsignale zu erhalten, die anschließend von der chemischen Verschiebung des komplexierten Gastes subtrahiert werden muß.

Der Druckeinfluß auf die folgenden Gastmoleküle *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** in  $\text{CDCl}_3$  und 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde untersucht:

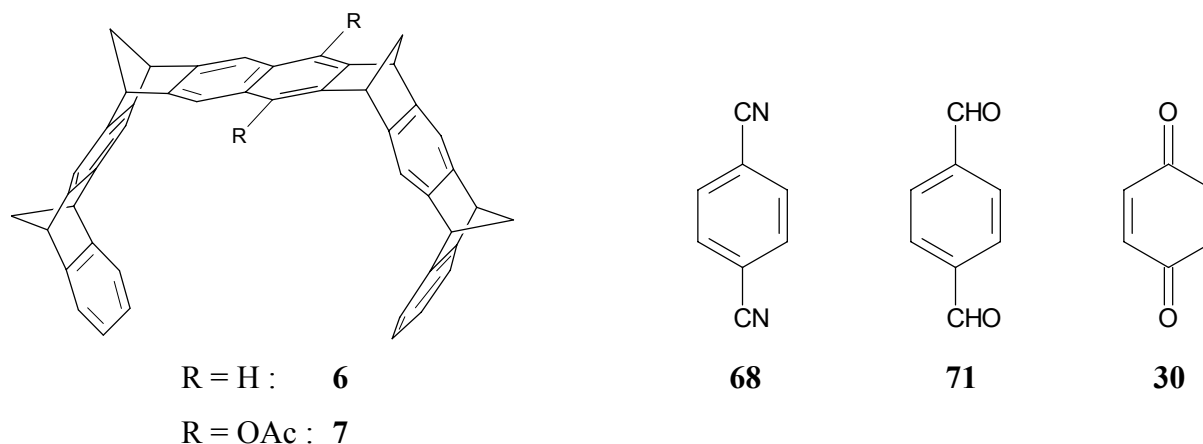


Abb. 2.51: Eingesetzte Pinzetten Naphthalinpinzette **6** und Diacetoxypinzette **7** und Substrate 1,4-Dicyanbenzol **68**, Terephthalsäurealdehyd **71** und *p*-Benzochinon **30**.

Zunächst wurden von einer Lösung aus **71** (10 mM) in deuteriertem Chloroform bei zehn verschiedenen Drücken zwischen 50 und ca. 1950 bar die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Gastprotonen bestimmt.

Festgestellt wurde, daß sich auch die Signale des Gastes bei Druckänderung geringfügig verschoben haben.

Die experimentell ermittelten Daten der Messungen der Naphthalinpinzette **6** mit *p*-Benzochinon **30** bzw. Terephthalsäurealdehyd **71** in  $\text{CDCl}_3$  bzw. mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$  und Benzol- $d_6$  befinden sich im Anhang (Kapitel 5.5, S. 348).



Tab. 2.20: Aktivierungsvolumina und -parameter, Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\max}$  für die bei 25°C in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  unter Druck untersuchten Komplexe der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71**.

Wirt	Gast	<sup>1</sup> H-NMR-Titration		‘Single point’ <sup>1</sup> H-NMR-Analyse		Hochdruck- <sup>1</sup> H-NMR	
		$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm	$\Delta H$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta V$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta\delta_{\max}$ / ppm
<b>6</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	20 <sup>c)</sup>	2.8 <sup>c)</sup>	$-6.4 \pm 3.0$	$-15.3 \pm 3.1$	$-3.0 \pm 0.1$	2.5
<b>6</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	35	1.6 / 0.6	$-5.7 \pm 0.2$	$-14.1 \pm 2.1$	$+0.6 \pm 0.1$	1.4 / 0.6
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110 <sup>c)</sup>	4.3 <sup>c)</sup>	$-2.6 \pm 0.2$	$+0.5 \pm 0.5$	$+1.5 \pm 0.1$	4.2
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	145 <sup>c)</sup>	2.7 <sup>c)</sup>	$-3.8 \pm 0.2$	$-3.1 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.2$	2.7
<b>7</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	12	3.2	$-2.6 \pm 0.2$	$-3.8 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	18	1.6 / 0.6	$-2.1 \pm 0.2$	$-2.4 \pm 0.2$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110	4.1	$-1.9 \pm 0.2$	$+7.6 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	850	2.1	$-3.8 \pm 0.2$	$-0.2 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.4$	2.1

a)  $\text{CDCl}_3$ , b)  $\text{C}_6\text{D}_6$ , c) Burkert<sup>[81]</sup>

Die Druckabhängigkeit von  $\delta$  in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** bzw. der Naphthalinpinzette **6** ist gering und damit sind auch die daraus resultierenden Reaktionsvolumina nicht wesentlich verschieden von Null ( $\Delta V = -3.0$  bis  $+1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Die Aktivierungsparameter zeigen, daß die Bildung der Komplexe von **6** bzw. **7** mit den Gästen **68**, **71** bzw. **30** auf einen Enthalpieeffekt  $\Delta H$  zurückzuführen ist. Der Vergleich der Enthalpie-  $\Delta H$  mit den entsprechenden Entropiewerten  $\Delta S$ , die Werte von  $+7.6$  bis  $-15.3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  einnehmen, weist auf Enthalpie-Entropie-Kompensationen hin. Dabei findet man für die Komplexbildung mit 1,4-Dicyanbenzol **68** einerseits und mit *p*-Benzochinon **30** und mit Terephthalsäurealdehyd **71** andererseits zwei Geraden mit unterschiedlichen Steigungen (Abb. 2.52). Dieser Befund weist schon darauf hin, daß die Entropiebeiträge zur Komplexbildung der verschiedenen Substrate unterschiedlichen Ursprungs sind. Dies wird noch deutlicher beim Vergleich von  $\Delta V$  und  $\Delta S$  (Abb. 2.53, S. 93).

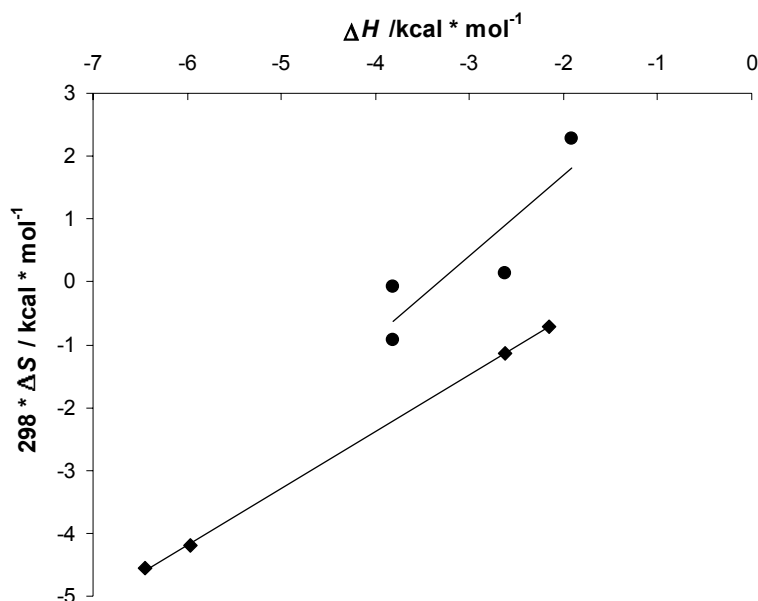


Abb. 2.52: Entropie-Enthalpie-Kompensation für die Komplexbildung von **71** und **30** mit **6** und **7** (♦) und für **68** mit **6** und **7** (●).

Die Enthalpie-Entropie-Kompensation ist im allgemeinen bei Prozessen zu finden, an denen schwache Wechselwirkungen beteiligt sind. Bei der Assoziation von zwei Molekülen werden die Freiheitsgrade von zwölf auf sechs reduziert. Ein Entropieverlust ( $\Delta S < 0$ ) geht hiermit einher.<sup>[129-131]</sup> Je stärker die enthalpische Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen ist, desto stärker wird der Komplex und desto höher ist auch der Verlust an Entropie. In einem schwachen Komplex behalten die beiden Moleküle zum Teil ihre Beweglichkeit bei, so daß hierbei der Entropieverlust geringer ausfällt. Die hier beobachteten Enthalpie-Entropie-Kompensationen sind bereits ein Hinweis dafür, daß die thermodynamischen Parameter der Komplexbildung und von anderen Faktoren als Solvation und Desolvation beeinflußt werden. Weitere Einblicke in die für die Assoziation maßgeblichen Faktoren geben die Reaktionsvolumina.

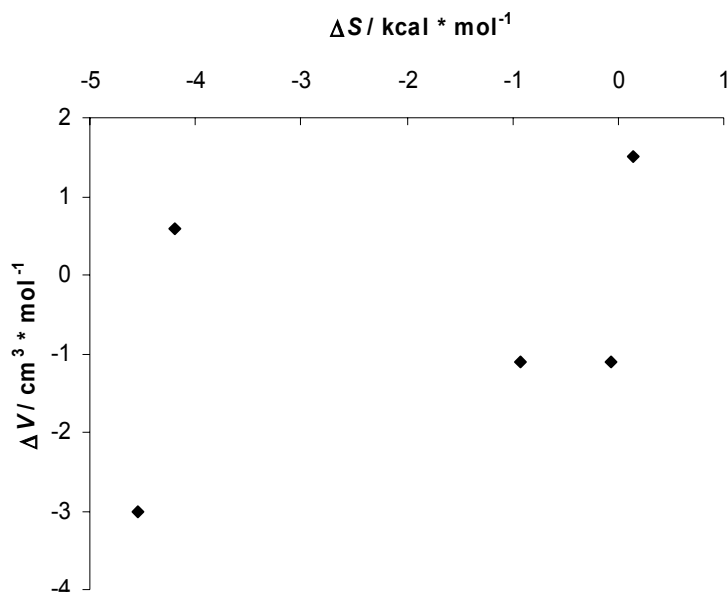


Abb. 2.53: Korrelation zwischen Reaktionsvolumen und-entropie für die Komplexe der Naphthalinpinzette **6** mit *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** in  $\text{CDCl}_3$  und 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  und der Diacetoxypinzette **7** mit **68** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Reaktionsvolumina für alle in Tab. 2.20 aufgeführten Assoziationen sind nicht wesentlich von Null verschieden ( $\Delta V = -3.0$  bis  $+1.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Das bedeutet, daß die durch die Komplexbildung bedingte Volumenabnahme, die Volumenzunahme, die durch Desolvatation von Wirt und Gast eintritt (Lösungsmittelmoleküle werden freigesetzt), kompensiert wird. Anders als bei der schon erwähnten Dissoziation von Carbonsäuren<sup>[105,106]</sup> findet man hier keine lineare Korrelation zwischen den Reaktionsvolumina und -entropien.

Die Werte für die Entropie der Komplexierung von **7** bzw. **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$  sind positiv ( $+0.5$  bzw.  $+7.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). Für bimolekulare Assoziationen werden erwartungsgemäß negative Werte für die Komplexierung mit *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** mit beiden Wirten **7** und **6** in  $\text{CDCl}_3$  ( $-15.3$ ,  $-14.1$ ,  $-3.8$  bzw.  $-2.5 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) erhalten. ( $\Delta V = -3.0$  und  $+0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  für die Komplexierung von **6** mit **30** bzw. **71**). Unter der Voraussetzung, daß die negativen Entropien nur aus der Assoziation resultieren, hätten stärker negative Reaktionsvolumina erwartet werden müssen. In diesem Fall läßt sich dieser Widerspruch damit erklären, daß die Mobilität des Gastes innerhalb der Kavität die Größe der Entropie wesentlich mitbestimmt, aber nur einen kleinen Einfluß auf die Größe des Reaktionsvolumens ausübt. Mit Hilfe temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen in Lösung war es nicht möglich, den Austausch der in den Komplexen **68@6** und

**68@7** nicht äquivalenten Gastprotonen  $H^a$  und  $H^b$  von **68** "einzufrieren". Die Äquivalenz von  $H^a$  und  $H^b$  in den Komplexen **68@6** und **68@7** kann durch zwei Prozesse, die in Lösung offensichtlich sehr schnell relativ zur NMR-Zeitskala verlaufen, bewirkt werden: Eine  $60^\circ$ -Drehung um die Achse senkrecht zum Benzolring von **68** und eine  $180^\circ$ -Rotation des Benzolrings um die  $N\equiv C\cdots C\equiv N$ -Achse. Nach quantenmechanischen Rechnungen von C. Ochsenfeld sind die Aktivierungsbarrieren dieser beiden Prozesse  $\leq 3.8$  ( $60^\circ$ -Drehung) bzw.  $\leq 9.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $180^\circ$ -Rotation) und nach Kraftfeldrechnungen (MMFF94) 1.8 bzw.  $8.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>[132]</sup>

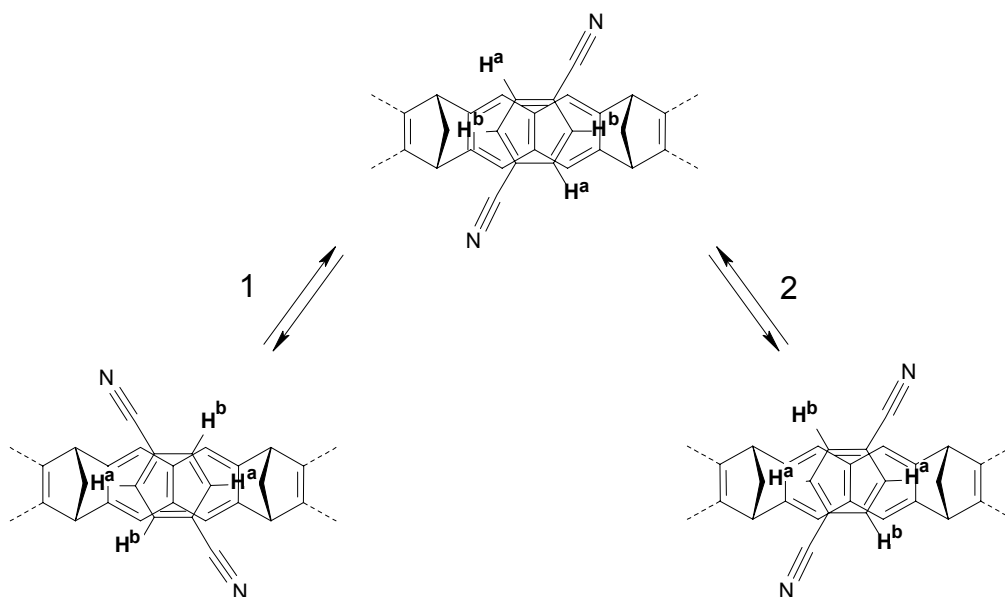


Abb. 2.54: Bewegungsprozesse innerhalb der Kavität,  $60^\circ$ -Drehung um die Achse senkrecht zum Benzolring (1) und  $180^\circ$ -Rotation des Benzolrings um die  $N\equiv C\cdots C\equiv N$ -Achse (2).

Im Festkörper-NMR-Spektrum werden diese Signale getrennt erhalten, da die Bewegung durch Nachbarmoleküle sterisch gehindert ist (siehe auch Kapitel 2.3.2, S. 128 und Unterkapitel).<sup>[133]</sup> Anhand der Verbreiterung des Signals und dem Koaleszenzpunkt, der bei 410 K liegt, wird die Gibbs-Aktivierungsenthalpie für den Austausch von  $H^a$  und  $H^b$  im Kristall auf  $\Delta G^\ddagger = 17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  abgeschätzt. In Übereinstimmung mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen<sup>[81,134]</sup> und quantenmechanischen Rechnungen<sup>[132]</sup> werden für die beiden Austauschprozesse in der Gasphase oder Lösung Aktivierungsbarrieren von weniger als  $\Delta G^\ddagger = 4$  bzw.  $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  gefunden. Diese Rotation leistet einen positiven Beitrag zur Entropie  $\Delta S$  und überkompensiert gemeinsam mit dem der Desolvatation offensichtlich den

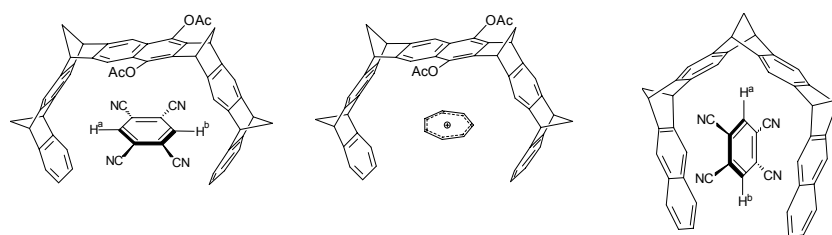
negativen Beitrag, der aus der Assoziation resultiert. Für die Komplexe **30@6** und **71@6** erwartet man aufgrund der symmetrischen Orientierung der Gäste innerhalb der Kavität einen negativen Beitrag zur Entropie  $\Delta S$ .<sup>[101]</sup> Die stärker positiven Entropiewerte bei den Komplexen mit der Diacetoxypinzette **7** lassen sich mit der unsymmetrischen Kavität, hervorgerufen durch die Acetoxysubstituenten erklären. Die negativen Werte für die Komplexe der beiden Pinzetten **6** und **7** mit **68** in  $C_6D_6$  können nicht erklärt werden.<sup>[135]</sup>

## 2.3 Kinetische Analyse der Komplexbildung und -dissoziation sowie der Substratmobilität innerhalb der Rezeptorkavität (nicht-kovalente Koformere)

### 2.3.1.1 Einleitung

Bisher wurde nur über die thermodynamische Stabilität der Rezeptor-Substrat-Komplexe berichtet. Es stellt sich die Frage: Wie kinetisch stabil sind diese Komplexe d.h. wie leicht dissoziieren sie? Außerdem stellt sich die Frage nach der Substratmobilität innerhalb der Rezeptorkavität.

Einen ersten Hinweis auf die kinetische Barriere der Dissoziation hat Burkert im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Naphthalinpinzette **6** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  gefunden. Bei einem Unterschuß an **70** beobachtet man getrennte Signale von freiem und komplexiertem Rezeptor. In diesem Fall ist der Austausch der an freiem und komplexiertem Rezeptor gebundenen Protonen langsam bezüglich der NMR-Zeitskala. Eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erlaubt die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des Austausches im Temperaturintervall von 208-288 K. Daraus lassen sich die Aktivierungsparameter des Austausches bei einer mittleren Temperatur von  $\Delta H^\ddagger = 13.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -10.0 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta G^\ddagger = 16.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermitteln.<sup>[81]</sup> Einen ähnlichen Austausch der Protonen des freien und komplexierten Rezeptors fand Podsadlowski im Komplex der Diacetoxypinzette **7** mit Tropylium-tetrafluoroborat **103**.<sup>[136]</sup> Auch die Trimethylenklammer **104** bildet mit **70** einen so stabilen Komplex, daß bei einem Rezeptorüberschuß die getrennten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von freiem und komplexiertem Rezeptor zu beobachten sind. Aus der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich wieder die Aktivierungsparameter für den Austausch zwischen freiem und komplexiertem Rezeptor bestimmen.<sup>[137]</sup>



	<b>7@70</b>	<b>7@103</b>	<b>70@104</b>
Lösungsmittel	C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	CDCl <sub>3</sub> /CD <sub>3</sub> OD (1:1)	Toluol- <i>d</i> <sub>8</sub>
$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	13.2	8.6	9.5
$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	10.0	-13.4	-11.4
$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	16.8	12.3	12.4

Abb. 2.55: Aktivierungsparameter der Komplexe **70@7**, **103@7** und **70@104**.

Unter der Voraussetzung, daß der Austausch zwischen komplexiertem und freiem Rezeptor durch eine vollständige Dissoziation des Komplexes und mit anschließender Assoziation erfolgt, stehen die hier ermittelten Aktivierungsparameter unmittelbar für die Dissoziation.

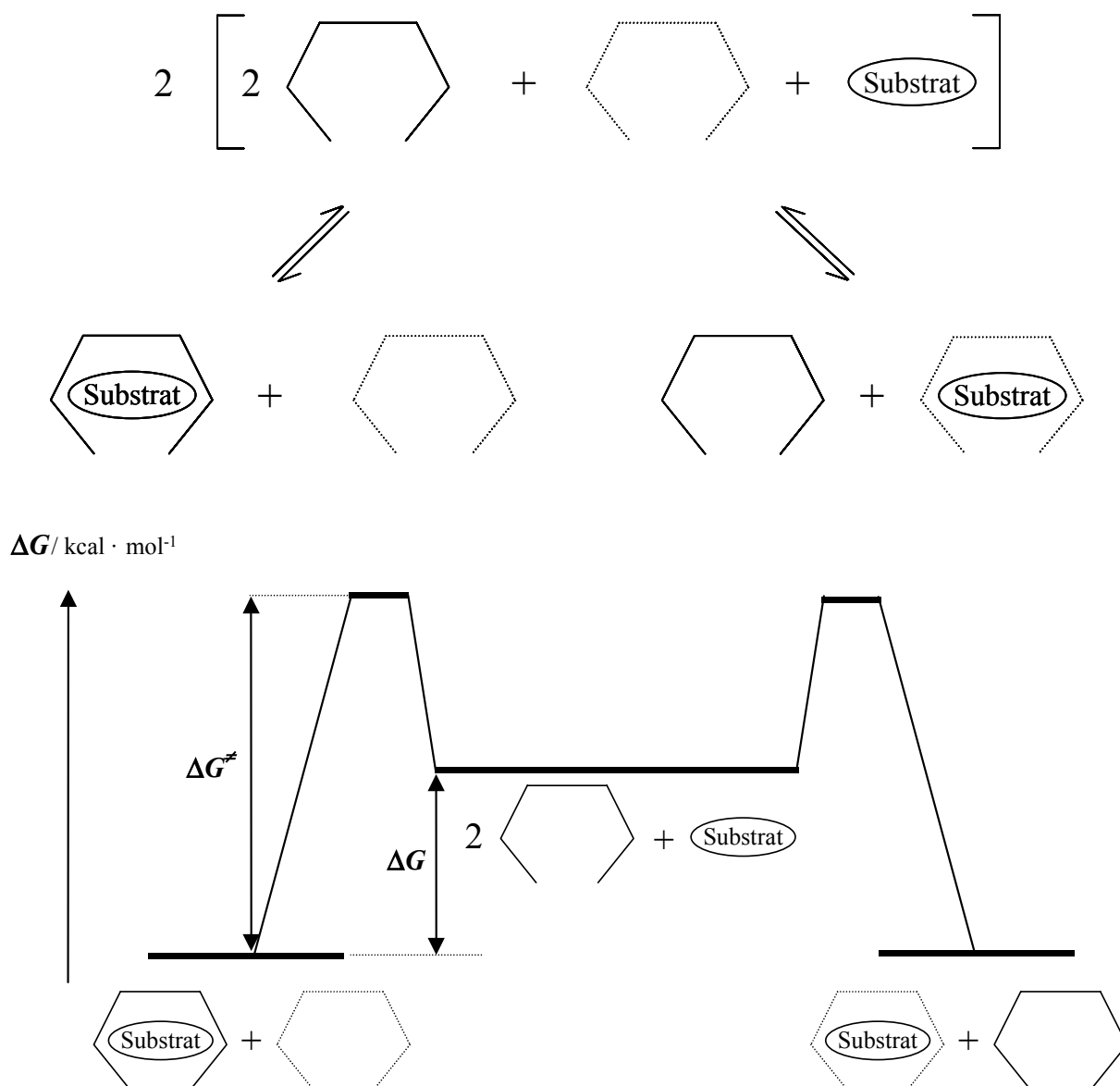


Abb. 2.56: Dissoziationsmechanismus und Gibbs-Enthalpie-Schema der Dissoziation bei Wirtüberschuß.

Die in Abb. 2.55 (S. 97) aufgeführten Aktivierungsenthalpien zeigen, daß die Komplexe **70@7**, **103@7** und **70@104** auch kinetisch überraschend stabil sind. Diese Stabilität ließ sich bei dem Komplex der Naphthalinpinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** unabhängig mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektroskopie nachweisen.<sup>[138]</sup>

Überraschend ist allerdings der negative Wert für die Aktivierungsentropie für die Dissoziation. Im Regelfall erwartet man hier positive Werte. Daher kann man die in Abb. 2.57 gezeigten assoziativen Mechanismen als Alternative zu dem in Abb. 2.56 vorgestellten dissoziativen Mechanismus nicht ausschließen.



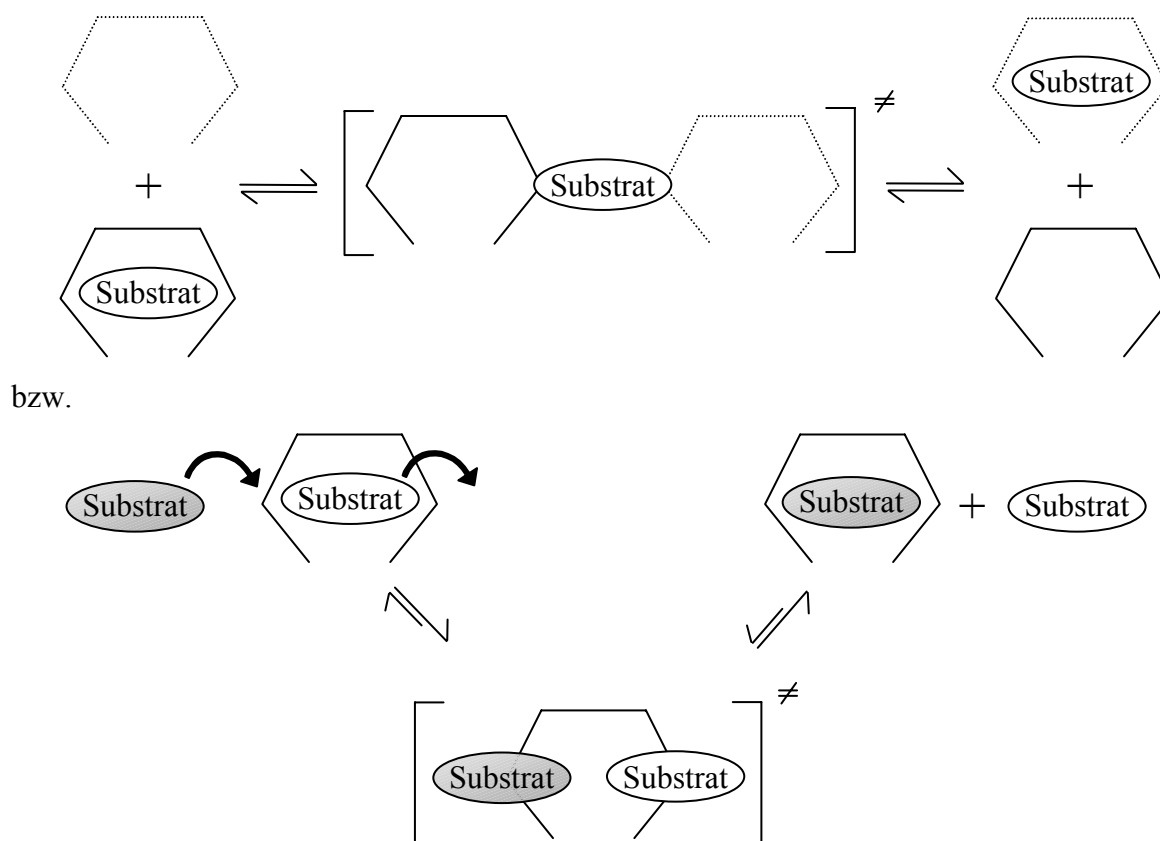


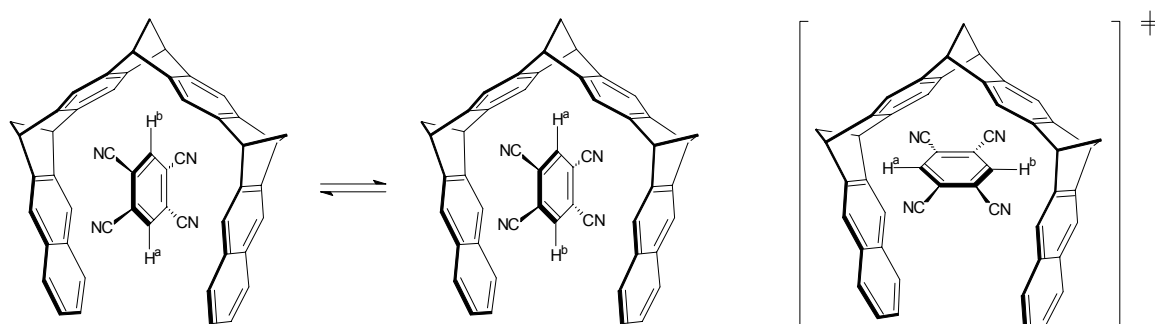
Abb. 2.57: Möglicher Substrataustausch bei der Assoziation.

Eine experimentelle Überprüfung der beiden mechanistischen Alternativen sollte durch die kinetische Analyse des Austausches zum einen zwischen freiem Rezeptor und Komplex und zum anderen zwischen freiem und komplexiertem Substrat möglich sein. Im Fall des dissoziativen Mechanismus sollten die beiden Experimente jeweils die gleichen kinetischen Parameter liefern. Im Fall der assoziativen Mechanismen sollten diese unterschiedlich sein. Dies war eine Motivation, hier weitere Untersuchungen durchzuführen.

Für die Komplexe von **70** mit der diacetoxyl- und der dimethoxy-substituierten Pinzette **7** und **63** hatte Burkert nur die Gibbs-Aktivierungsenthalpie für den Austausch von freiem und komplexiertem Rezeptor bei der Koaleszenztemperatur bestimmt (im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu  $\Delta G^\ddagger = 15.9$  und  $16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  (Dissoziation))<sup>[81]</sup>. Bei dem Komplex **70@7** sollte versucht werden, durch eine Linienformanalyse der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  zusätzlich zu bestimmen.

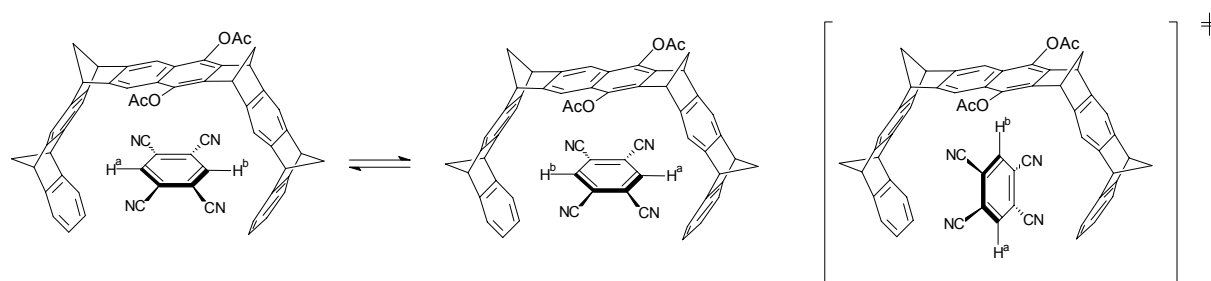
Abgesehen von der Dissoziation lässt sich in den Komplexen mit **70** der Diacetoxypinzette **7** und der Trimethylenklammer **104** noch eine Rotation des Substrates innerhalb der Kavität beobachten. In den beiden Komplexen sind jeweils die beiden Protonen von **70** chemisch nicht äquivalent und sollten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche, chemische

Verschiebungen zeigen. Tatsächlich findet man bei sehr tiefer Temperatur (198-238 K) jeweils zwei Signale für die Protonen von **70** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die bei höherer Temperatur koaleszieren und schließlich als ein Signal erscheinen. Die Analyse der Temperaturabhängigkeit dieser  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren führte zu den in Abb. 2.55 (S. 97) angegebenen Aktivierungsparametern für den Austausch der nicht-äquivalenten Protonen. Der in den Komplexen **70@7** und **70@104** beobachtete Austausch läßt sich mit einer Rotation von **70** innerhalb der Rezeptorkavität beschreiben. Kraftfeldrechnungen (MMFF94) ergeben für die Rotationsbarriere ähnliche Werte.



Trimethylenklammer **104** + 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** (2:1) in Toluol- $d_8$ :<sup>[137]</sup>

Rotation:  $\Delta H^\ddagger = 8.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Delta S^\ddagger = 0.1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   $\Delta G^\ddagger = 8.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$



Diacetoxypinze **7** + 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** (2:1) in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ :

Rotation:  $\Delta H^\ddagger = 7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Delta S^\ddagger = -16.0 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   $\Delta G^\ddagger = 11.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Abb. 2.58: Aktivierungsparameter für die Rotation der Komplexe der Trimethylenklammer **7** und der Diacetoxypinze **7** mit **70**.

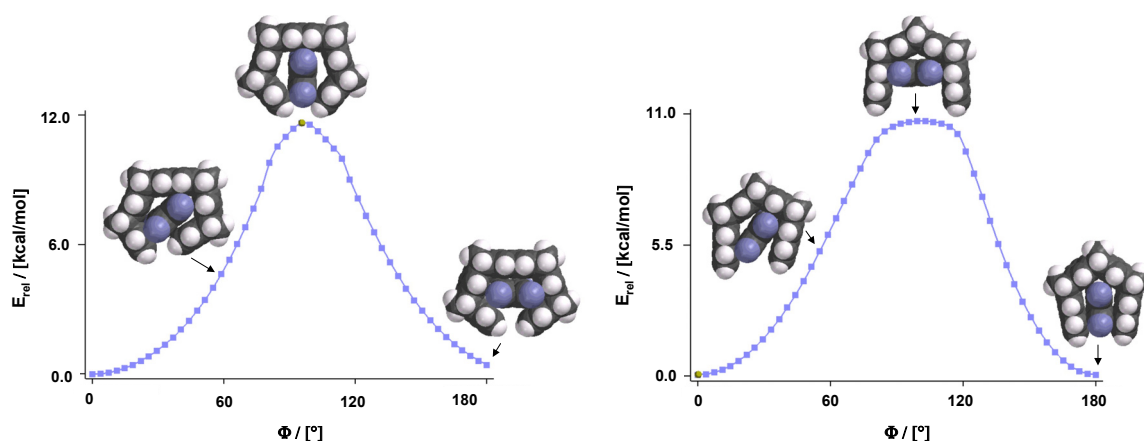


Abb. 2.59: MMFF94-Kraftfeldrechnung der Rotation des Gastes **70** innerhalb der Kavität der Naphthalinpinzette **6** und der Trimethylenklammer **104**.

Der Vergleich der Gibbs-Aktivierungsenergien zeigt, daß die Rotation von **70** innerhalb der Kavität der Trimethylenklammer **104** um rund  $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringer ist als die Rotation von **70** innerhalb der Kavität der Diacetoxypinzette **7**. Dies ist sicherlich auf die offenere Kavität der Trimethylenklammer **104** zurückzuführen. Kraftfeldrechnungen (Abb. 2.59) ergeben ähnliche Barrieren für die beiden Rotationen, die von vergleichbarer Größe wie die experimentell ermittelten Werte sind. Nicht verständlich sind die unterschiedlichen Aktivierungsentropien. Für diese konformative Äquilibration (Rotation) erwartet man eine Aktivierungsentropie von nahezu Null, die sich für die Rotation von **70** in der Trimethylenklammer **104** auch bestätigt. Die negative Entropie für die Rotation von **70** in der Diacetoxypinzette **7** ist nicht zu erklären. Allerdings soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Bestimmung von Aktivierungsenthalpie und -entropie mit Hilfe der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren experimentell äußerst schwierig ist, da die aus der Linienformanalyse resultierenden  $k$ -Werte sowie die im Probenkopf ermittelten Temperaturen stark fehlerbehaftet sind. Dies wirkt sich weniger auf die Gibbs-Aktivierungsenthalpien als auf ihre Aufteilung in Aktivierungsenthalpien und die Aktivierungsentropien aus, die sich aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Arrheniusauftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  ergeben. In dieser Arbeit sollten außer den schon erwähnten Untersuchungen zur Komplexdissoziation noch zusätzliche Studien zur Rotationsbarriere von **70** in der Kavität der Diacetoxypinzette **7** durchgeführt werden.

### 2.3.1.2 Beschreibung der temperaturabhängigen $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

In der Abb. 2.60 und Abb. 2.61 werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der (1:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und **70** in Toluol- $d_8$  gezeigt, aus denen schon Burkert im Temperaturbereich von 198 - 298 K die angegebenen Aktivierungsparameter für die Rotation ermittelt hat.

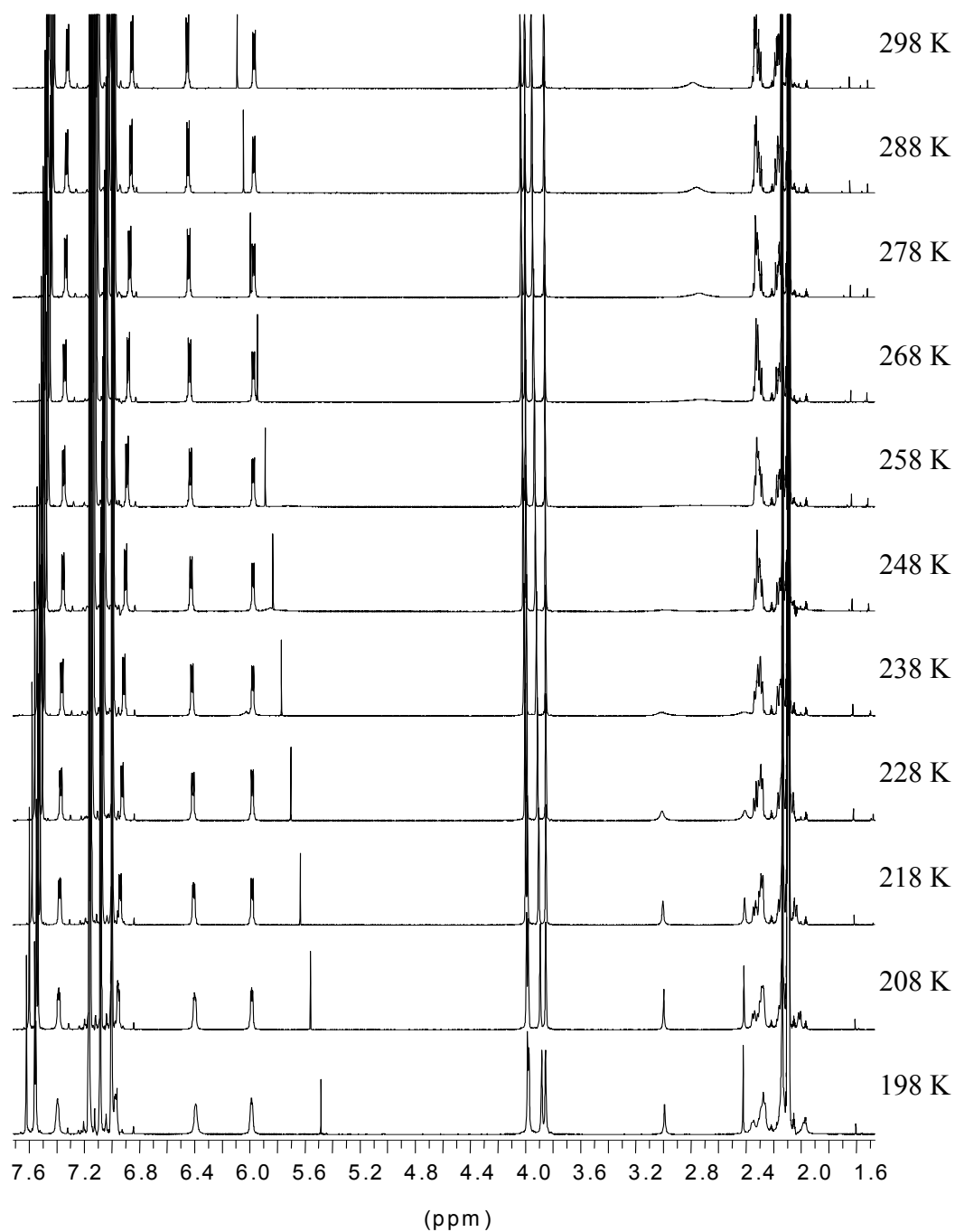


Abb. 2.60: Tieftemperaturspektren (198 - 298 K) einer (1:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$ .

Die folgenden Spektren wurden bei hohen Temperaturen gemessen.

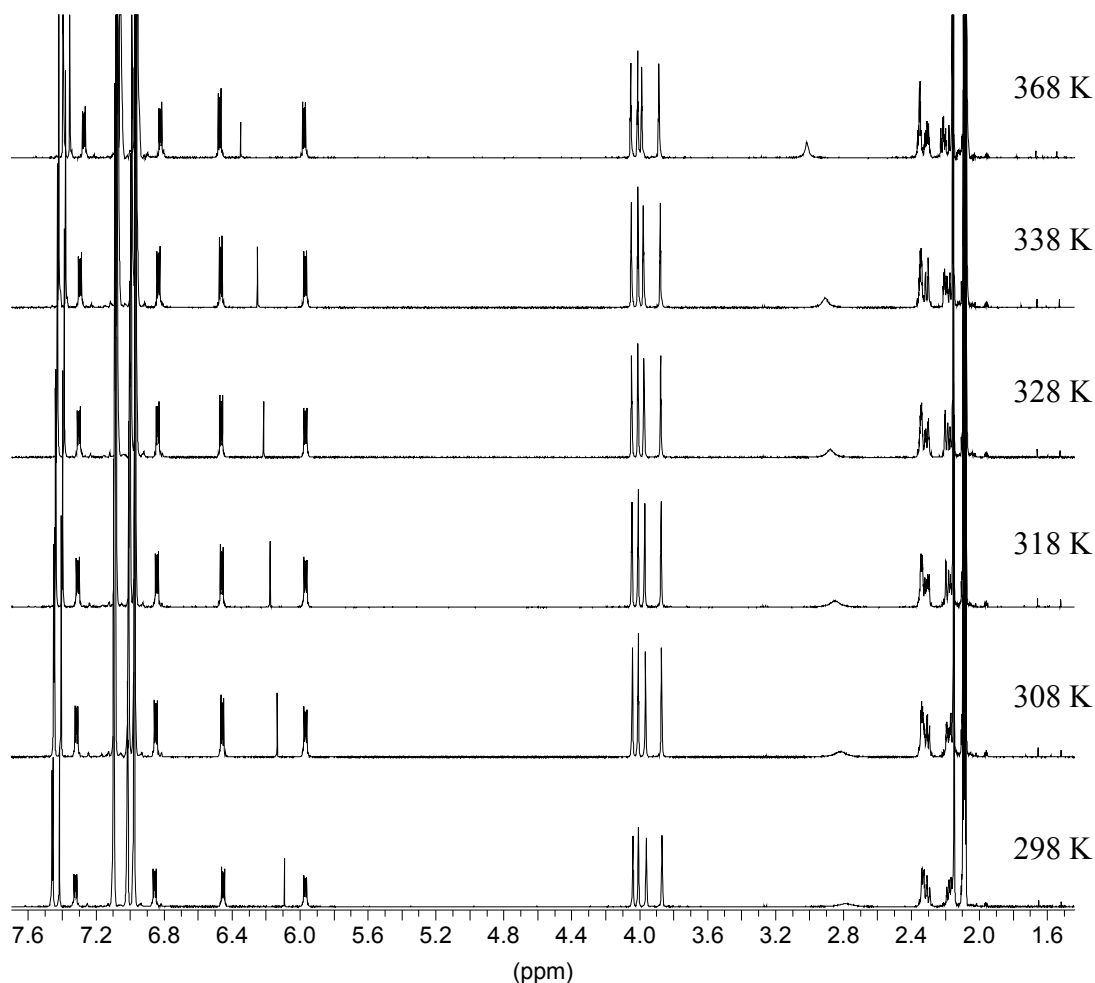


Abb. 2.61: Hochtemperaturspektren (298 - 368 K) einer (1:1)-Mischung der Diacetoxypinze **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol-*d*<sub>8</sub>.

Im Tieftemperaturspektrum bei 198 K beobachtet man bei  $\delta = 2.4$  und  $3.2$  zwei Singulets, die den im Komplex gebundenen Protonen von **70** H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> (Abb. 2.58) zuzuordnen sind. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich diese Signale bis zur Koaleszenz bei 258 K. Bei weiterer Temperaturerhöhung erscheinen sie als ein Signal. Das Mittelwertsignal im schnellen Austauschbereich erfährt bei weiterer Temperaturerhöhung eine Tieffeldverschiebung (zu höheren  $\delta$ -Werten), die sich mit einer zunehmenden Dissoziation des Komplexes erklären läßt. Die komplexierte Pinze zeigt im Vergleich zur freien Pinze eine deutliche Verschiebung der Protonen an den terminalen Benzolringen sowie der Brückenkopfprotonen (Abb. 2.62). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der (2:1)-Mischung der Diacetoxypinze **7** und **70** beobachtet man zusätzlich zu den im Spektrum der (1:1)-Mischung gefundenen Signalen bei

$\delta = 6.5$  ppm, das der freien Pinzette **7** zuzuordnen ist, fünf weitere Signale bei  $\delta = 6.0$ , 6.4, 6.9, 7.0 und 7.4 ppm, die der komplexierten Pinzette zugehören (die temperaturabhängigen Spektren werden später aufgeführt).

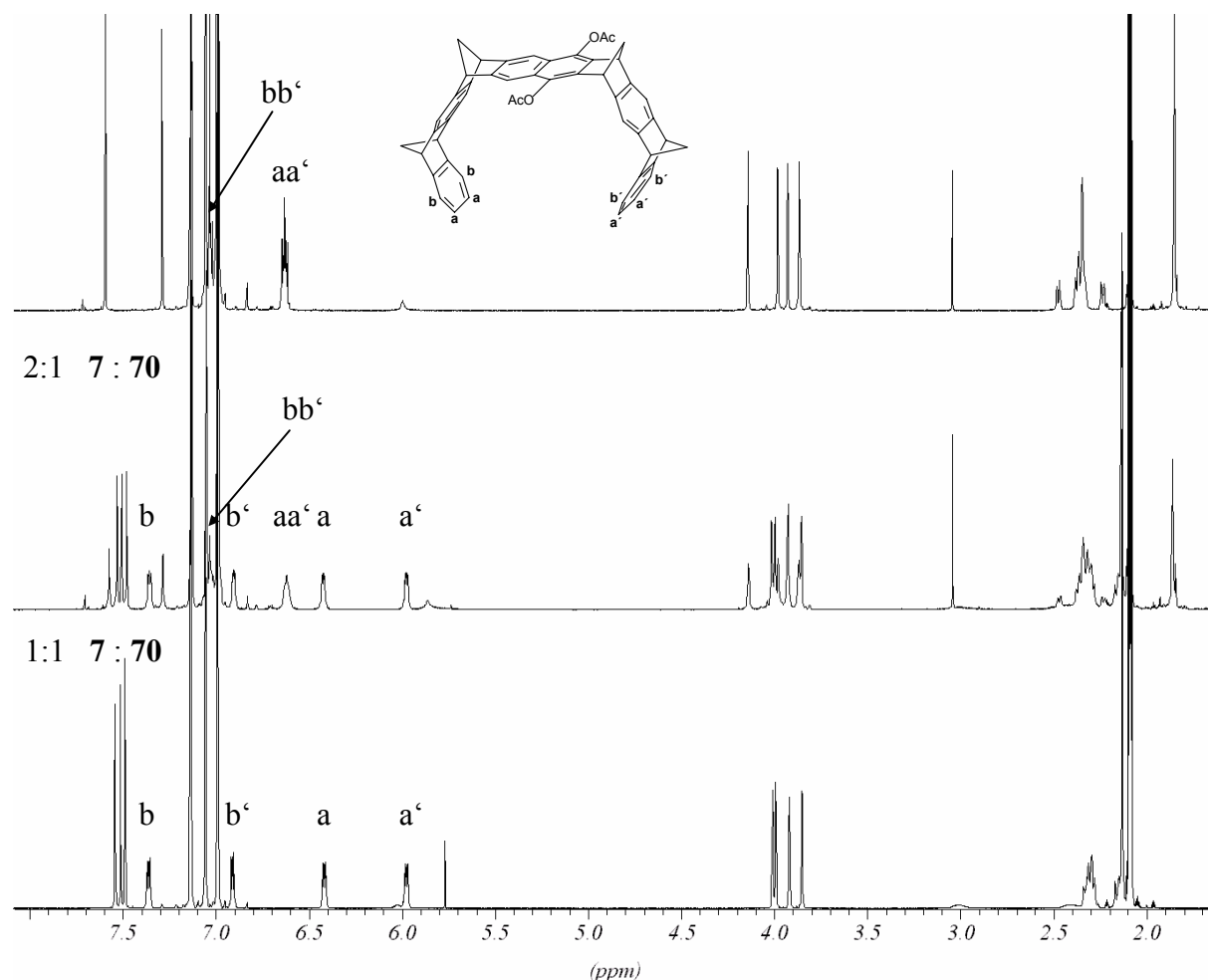
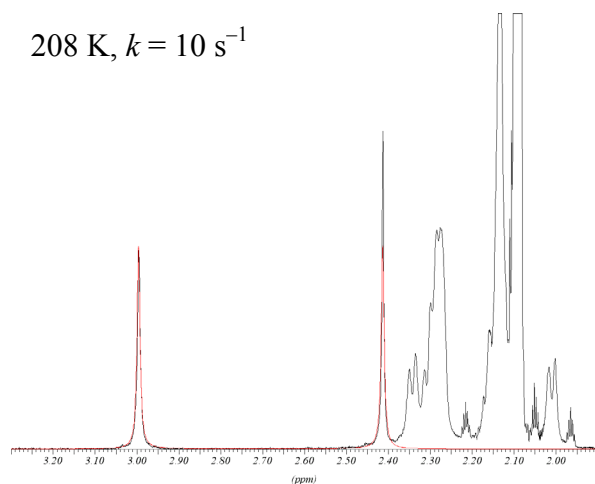
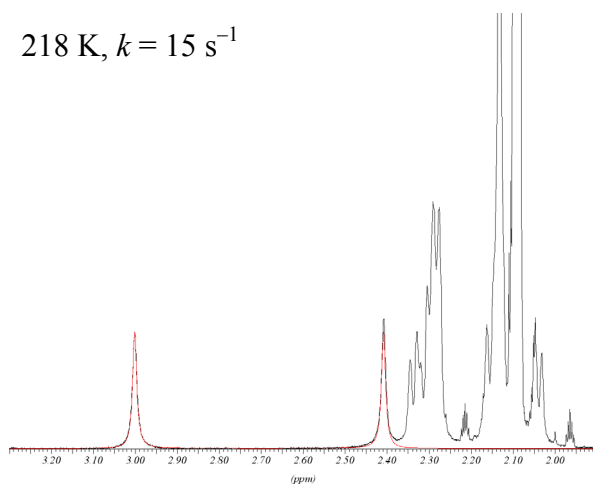
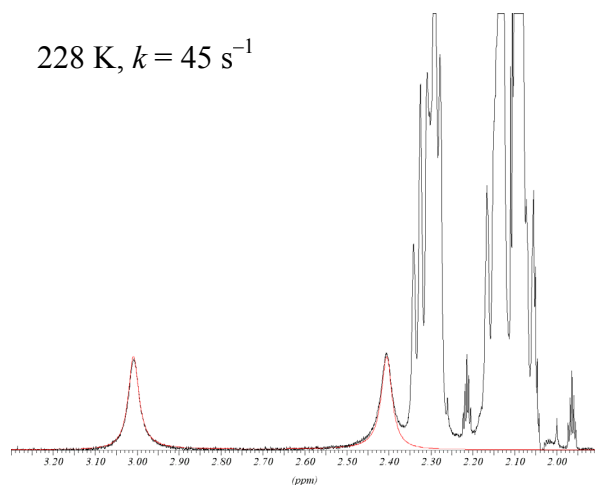
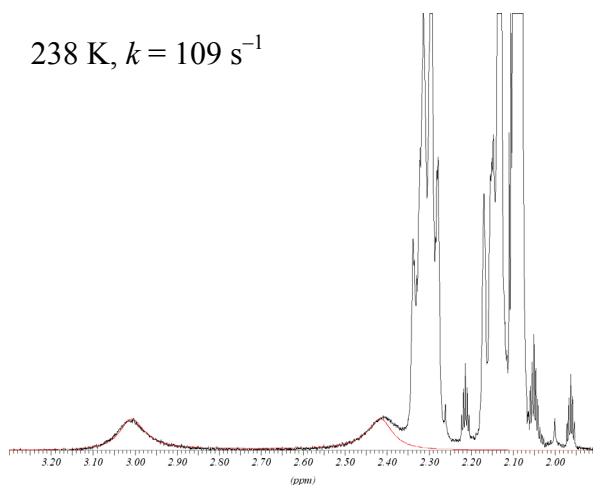
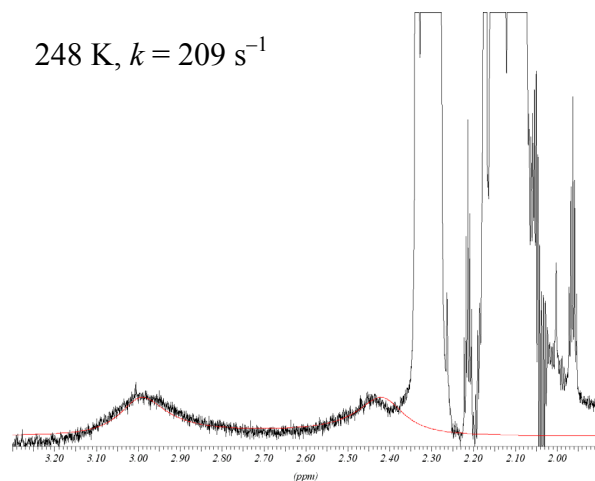
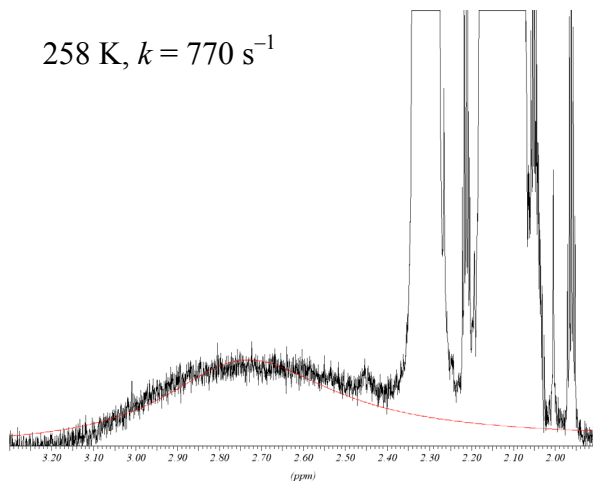


Abb. 2.62: Diacetoxypinzette **7**, in der Mitte eine (2:1)-Mischung von **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und darunter eine (1:1)-Mischung von **7** mit **70** in Toluol- $d_8$  bei 238 K.

Abb. 2.63 zeigt die experimentellen und die simulierten Spektren:

208 K,  $k = 10 \text{ s}^{-1}$ 218 K,  $k = 15 \text{ s}^{-1}$ 228 K,  $k = 45 \text{ s}^{-1}$ 238 K,  $k = 109 \text{ s}^{-1}$ 248 K,  $k = 209 \text{ s}^{-1}$ 258 K,  $k = 770 \text{ s}^{-1}$ 

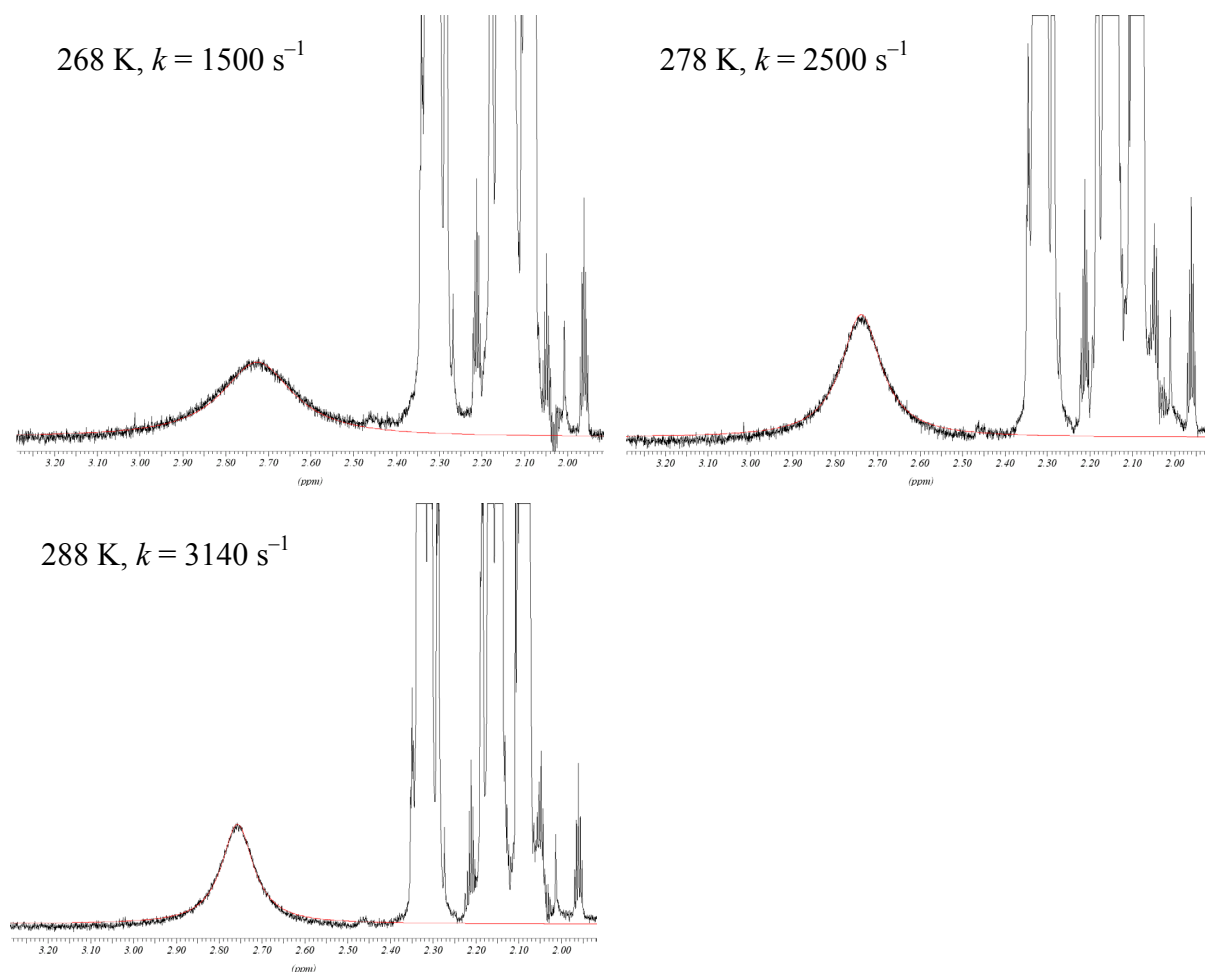


Abb. 2.63: Experimentelle und simulierte Spektren einer (1:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im Bereich von 208 - 288 K in Toluol- $d_8$ .

Abb. 2.63 zeigt die experimentellen und die simulierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Temperaturabhängigkeit der Protonen von **70** mit den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$ . Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten werden die in Abb. 2.58 angegebenen Aktivierungsparameter der Rotation von **70** innerhalb der Kavität der Pinzette **7** berechnet.

In dieser Arbeit werden die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$  im Temperaturbereich von 193 - 297 K ermittelt.



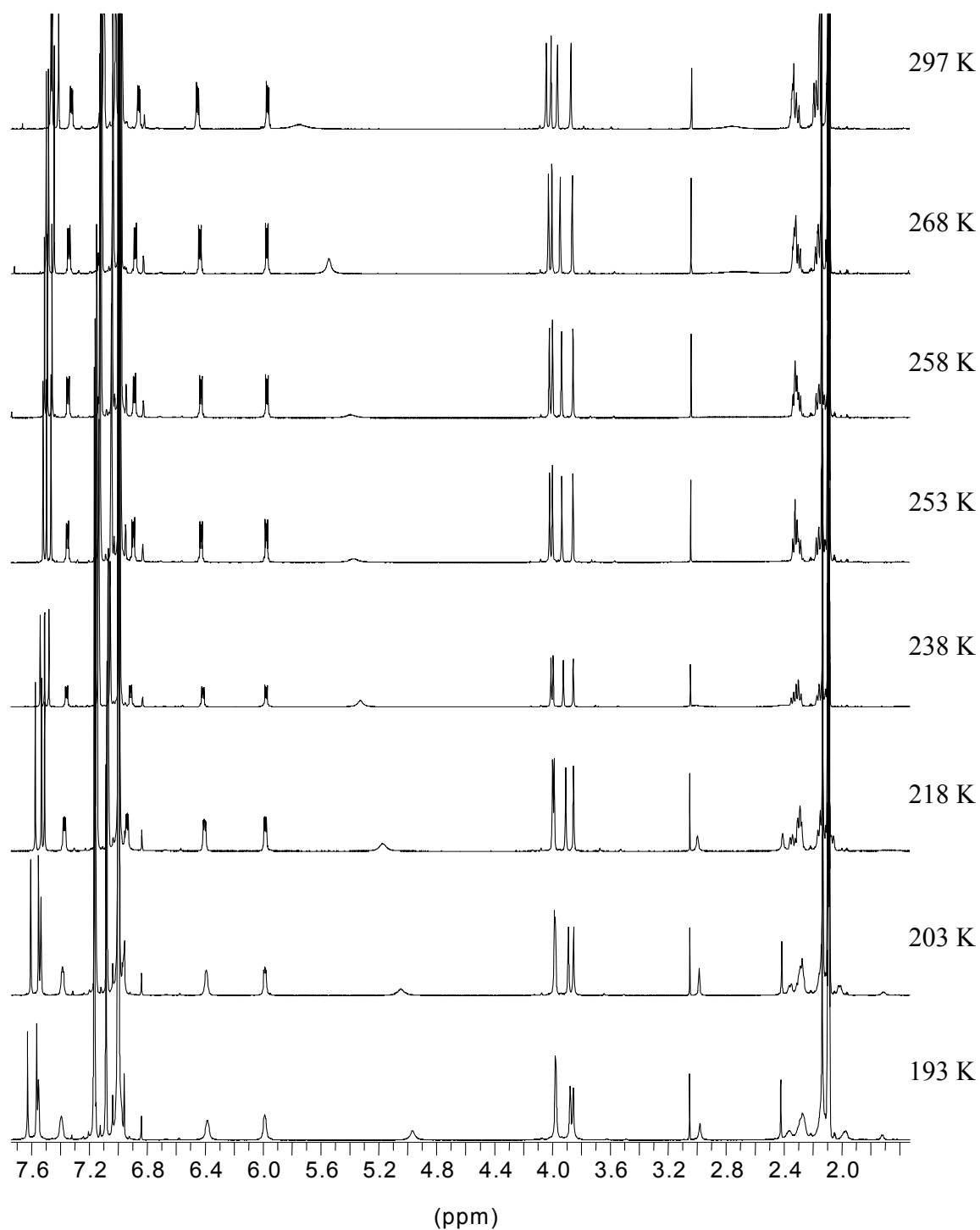


Abb. 2.64: Tieftemperaturspektren (193 - 297 K) einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$ .

Im Gegensatz zu den schon in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der (1:1)-Mischung von **7** und **70** findet man in der (1:2)-Mischung bei 193 K ein zusätzliches Signal bei  $\delta = 4.95$  ppm, das dem freien Protonen von **70** zuzuordnen ist. Dieses Signal zeigt eine deutliche

Temperaturabhängigkeit und wird bei höheren Temperaturen zu tieferem Feld (größeren  $\delta$ -Werten) verschoben. Beispielsweise findet man dieses Signal bei 268 K bei  $\delta = 5.60$  ppm. Aus der Temperaturabhängigkeit der komplexierten Protonen von **70** lassen sich wiederum die Aktivierungsparameter der Rotation ermitteln. Abb. 2.65 zeigt die experimentellen und mit den ebenfalls angegebenen  $k$ -Werten simulierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren im Bereich von 203 - 268 K.

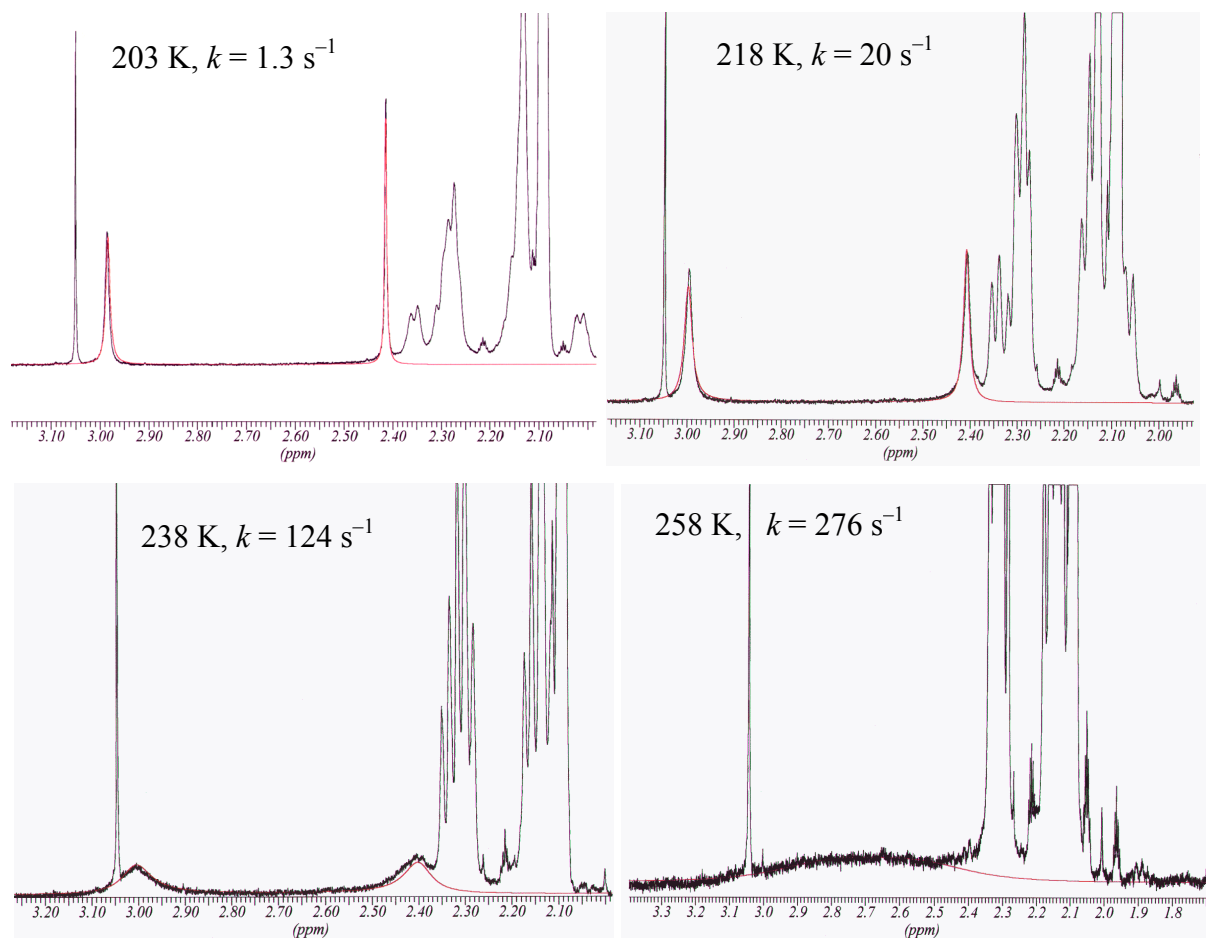


Abb. 2.65: Experimentelle und simulierte Spektren einer (1:2)-Mischung der Diacetoxy-pinazette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im Bereich von 203 - 268 K in Toluol- $d_8$ .

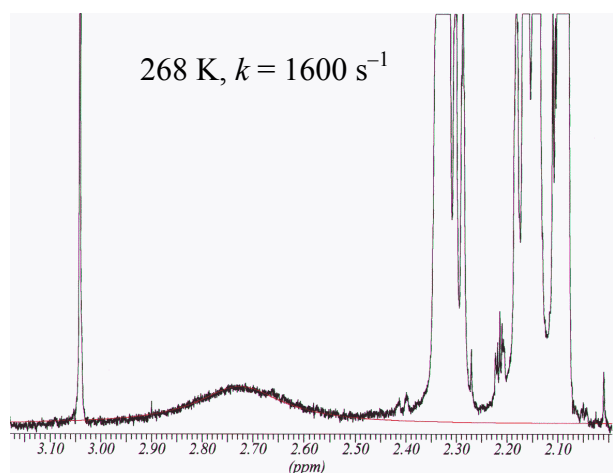


Abb. 2.65: (Fortsetzung). Experimentelle und simulierte Spektren einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im Bereich von 203 - 268 K in Toluol- $d_8$ .

In Tab. 2.21 sind die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die (1:1)- und die (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und die Mittelwerte aus beiden Messungen  $\bar{k}$  zusammengefaßt:

Tab. 2.21: Temperaturabhängigkeit Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Austausches der Protonen von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, Toluol- $d_8$ ) im Komplex **70@7** (Rotation von **70** innerhalb der Rezeptorkavität); a) zwischen freier und komplexierter Diacetoxypinzette **7** (**70** + **7** (1:1)); b) zwischen freiem und komplexiertem **70** (**70** + **7** (2:1)).  $\bar{k}$  ist der Mittelwert aus beiden gemessenen Werten.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / \text{s}^{-1} \text{ a)}$	$k / \text{s}^{-1} \text{ b)}$	$\bar{k} / \text{s}^{-1} \text{ c)}$
-70	203	-	1.3	1.3
-65	208	10	-	10
-55	218	15	20	17.5 <sup>d)</sup>
-45	228	45	-	45
-35	238	109	110	109.5 <sup>d)</sup>
-25	248	209	-	209
-15	258	770	700	735 <sup>d)</sup>
-5	268	1500	1600	1550 <sup>d)</sup>
5	278	2500	-	2500
15	288	3140	-	3140

a) **70** + **7** (1 : 1); b) **70** + **7** (2 : 1), c) Zusammenfassung aller Werte, d) Mittelwerte aus den beiden Messungen a) und b).

Die aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  ermittelte Arrhenius-Auftragung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  wird in der Abb. 2.66 gezeigt:

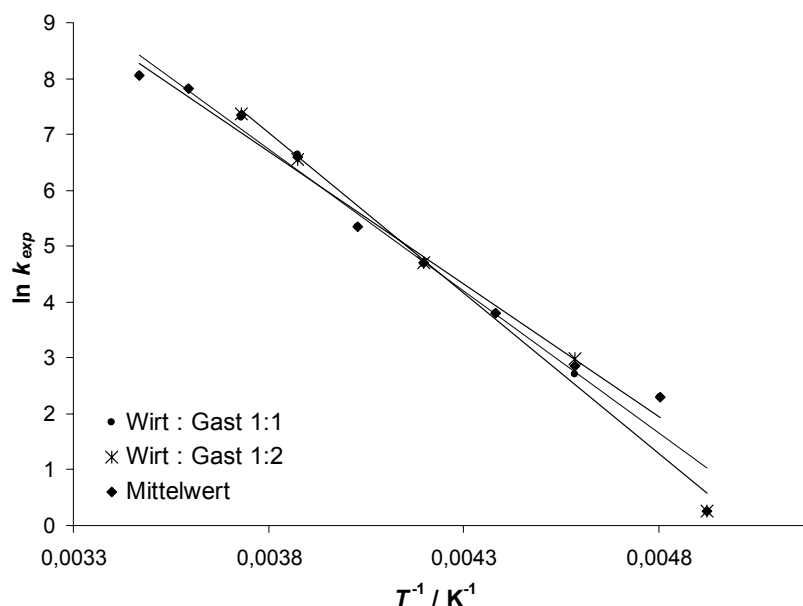


Abb. 2.66: Arrhenius-Auftragung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  der beiden Wirt-Gast-Gemische in Toluol- $d_8$  ( $\bullet$  steht für die (1:1) - Mischung,  $*$  für die (1:2) - Mischung der Diacetoxy-pinazette **7** mit **70** und  $\blacklozenge$  für den Mittelwert aus beiden). Die Arrheniusgleichung für die (1:1)-Mischung lautet:  $\log k = (10.76 \pm 0.38) - (9.44 \pm 0.43) / 2.303 RT$ , für die (1:2)-Mischung:  $\log k = (13.25 \pm 0.60) - (12.24 \pm 0.62) / 2.303 RT$  und für den Mittelwert:  $\log k = (11.33 \pm 0.49) - (10.11 \pm 0.54) / 2.303 RT$ .

Nach Gl. 2.27 werden für die Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ , Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  erhalten.

Tab. 2.22: Die sich nach der Eyring-Übergangszustandstheorie ergebenden Aktivierungsparameter  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  bei der entsprechenden mittleren Temperatur der (1:1)-Mischung, der (2:1)-Mischung der Diacetoxy-pinazette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und dem Mittelwert aus beiden.

	für (1:1)-Mischung ( $\bullet$ )	für (2:1)-Mischung ( $*$ )	für Mittelwert ( $\blacklozenge$ )
$T_M / ^\circ\text{C}$	-25	-42.5	-28
$T_M / \text{K}$	248	230.5	245
$\Delta H^\ddagger / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$9.0 \pm 0.4$	$11.8 \pm 0.6$	$9.6 \pm 0.5$
$\Delta S^\ddagger / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-(10.9 \pm 1.8)$	$0.6 \pm 2.7$	$-(8.3 \pm 2.3)$
$\Delta G^\ddagger / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$11.7 \pm 0.6$	$11.6 \pm 0.9$	$11.7 \pm 0.8$

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 2.21 angegebenen  $k$ -Werte läßt sich mit der Arrheniusgleichung beschreiben. Die sich nach der Eyring-Übergangszustandstheorie ergebenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 2.22 angegeben. Vergleicht man für die (1:1)- und die (2:1)-Mischungen der Diacetoxyvinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** ermittelten Aktivierungsparameter, so findet man, daß die Gibbs-Aktivierungsenthalpien sehr gut mit  $\Delta G^\ddagger = 11.7$  und  $11.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  übereinstimmen, während die mittlere berechnete Aktivierungsenthalpie von  $\Delta H^\ddagger = 9.0$  und  $11.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und -entropie  $\Delta S^\ddagger = 0.6$  und  $-10.9 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  stark von voneinander divergieren, obwohl die bei jeweils der gleichen Temperatur gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sich im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht stark voneinander unterscheiden. Daher werden alle Werte für die Bestimmung der Aktivierungsparameter von  $\Delta H^\ddagger = (9.6 \pm 0.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = -(8.3 \pm 2.3) \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  und  $\Delta G^\ddagger = (11.7 \pm 0.8) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  benutzt. Diese neu bestimmten Werte zeigen, daß die mit einem großen Fehler behaftete Aktivierungsentropie für die Rotation von **70** innerhalb der Diacetoxyvinzette **7** sicherlich nicht wesentlich von der Rotation von **70** innerhalb der Kavität der Trimethylenklammer **104** verschieden ist. Die hier vorgestellten Untersuchungen sind ein weiterer Beleg dafür, daß die experimentelle Bestimmung der Aktivierungsenthalpie und -entropie mit Hilfe von temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen experimentell schwierig ist.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der (1:2)-Mischung der Diacetoxyvinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** läßt sich bei höheren Temperaturen auch der Austausch zwischen komplexiertem und freiem **70** beobachten.

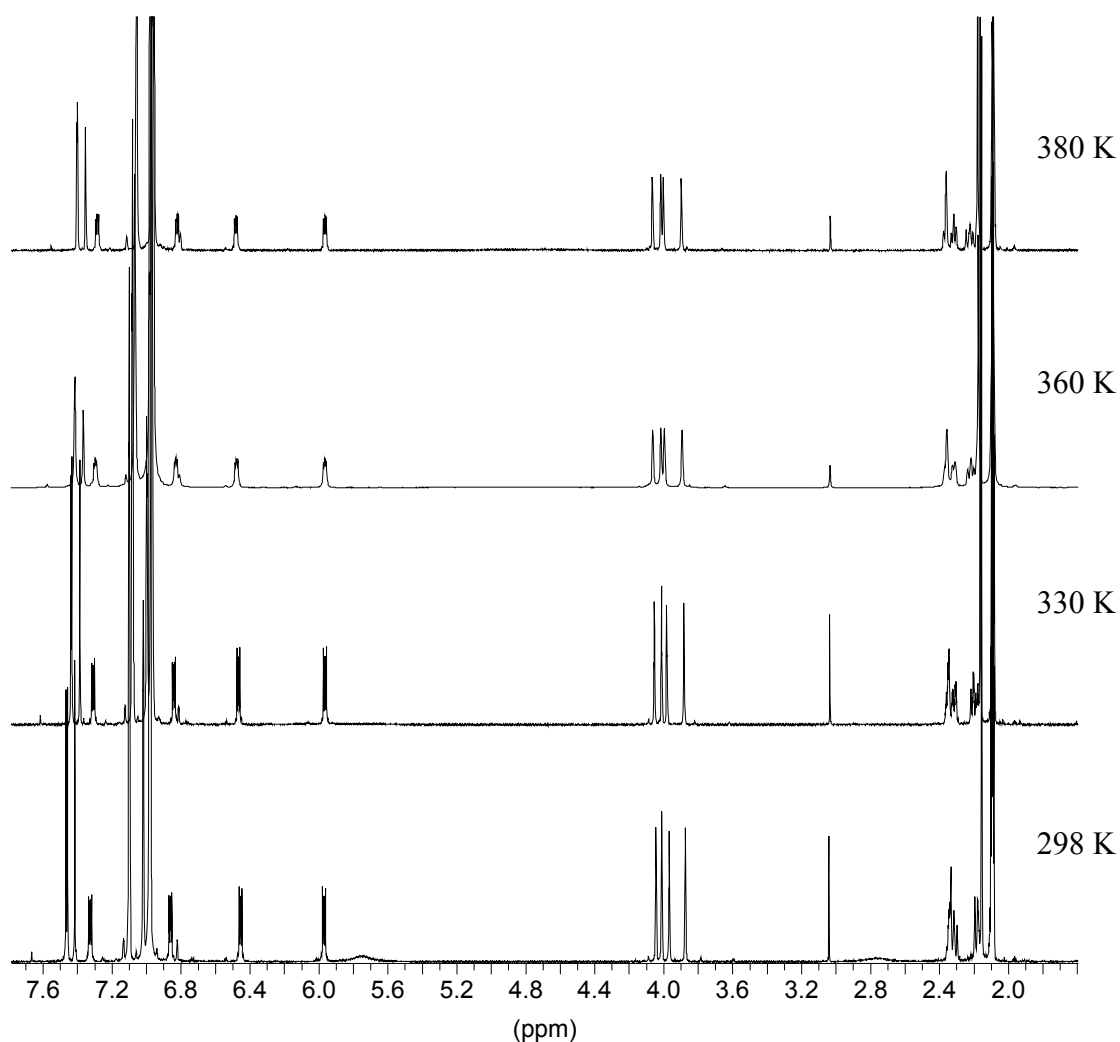


Abb. 2.67: Hochtemperaturspektren (298 - 380 K) einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzone **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in  $\text{Toluol-}d_8$ .

Bei 298 K sind noch die getrennten Signale für freies und komplexiertes **70** zu beobachten, die bei 330 K stark verbreitert werden und bei 360 K als ein breites Signal erscheint das bei weiterer Temperaturerhöhung auf 380 K wieder schärfer wird. In Abb. 2.68 sind die experimentellen und die simulierten mit den ebenfalls angegebenen  $k$ -Werten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der (1:2)-Mischung von **7** und **70** in  $\text{Toluol-}d_8$  gezeigt.

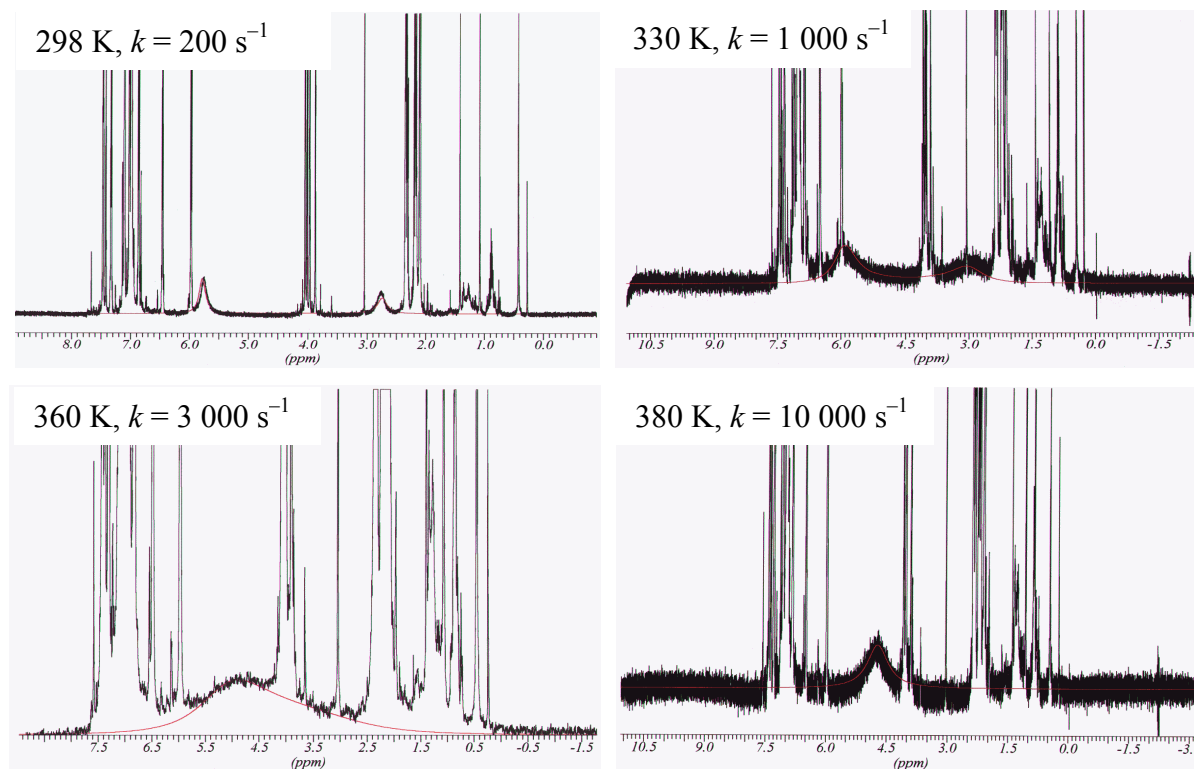


Abb. 2.68: Experimentelle und simulierte Spektren im Bereich von 298 - 380 K einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$ .

Die Temperaturabhängigkeit der  $k$ -Werte läßt sich mit der Arrheniusgleichung ( $\log k = (9.87 \pm 0.53) - (10.36 \pm 0.82) / 2.303 RT$ ) beschreiben. Daraus ergeben sich die Aktivierungsparameter von  $\Delta H^\ddagger = (9.7 \pm 0.8) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = (15.6 \pm 2.4) \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ddagger = (15.0 \pm 1.2) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei einer mittleren Temperatur von  $66^\circ\text{C}$ .

Die aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  ermittelte Arrhenius-Auflistung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  wird in der Abb. 2.74 gezeigt:



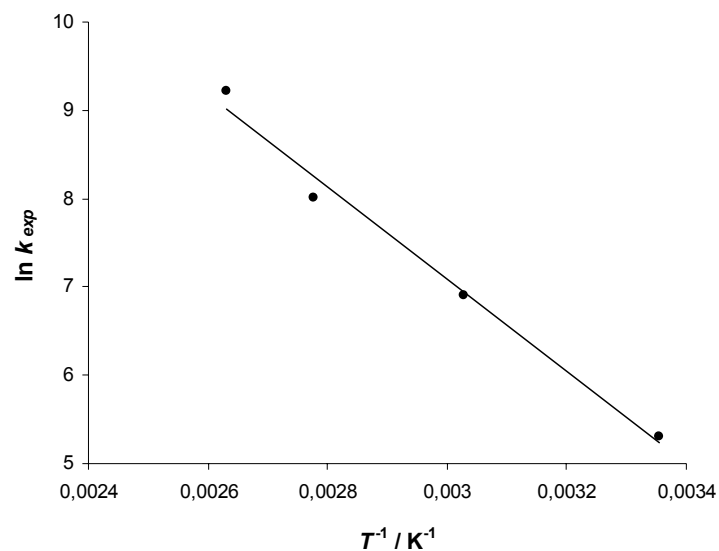


Abb. 2.69: Arrhenius-Auftragung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das Wirt-Gast-Gemisch (1:2) in Toluol- $d_8$ .

Abb. 2.70 zeigt die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer (2:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$ .

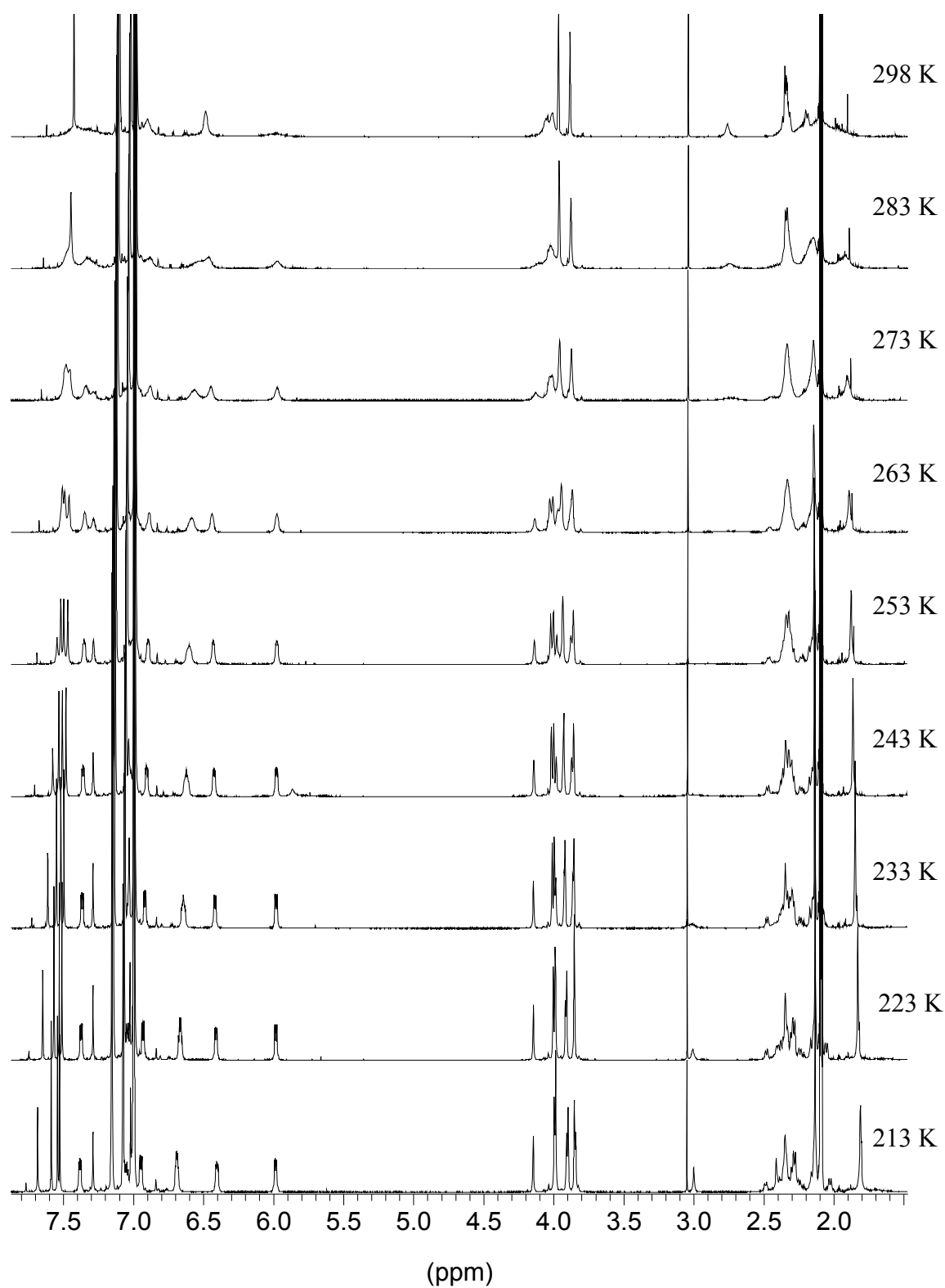


Abb. 2.70: Tieftemperaturspektren (213 - 298 K) der Diacetyloxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** (2:1) in Toluol- $d_8$ .

Die Temperaturabhängigkeit der Signale der freien und der komplexierten Pinzette zeigt die erwartete Temperaturabhängigkeit, die allerdings in diesem Fall so komplex ist, daß sie sich nicht mittels Linienformanalyse auswerten läßt. Aus der Verbreiterung der bei  $\delta = 6.0$  und  $6.7$  ppm (218 K) der den Protonen a' im Komplex und den Protonen aa' der freien Pinzette zugeordneten Signale bei 298 K kann man abschätzen, daß die Gibbs-Aktivierungsenthalpie größer als  $13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ist<sup>1</sup> (Zuordnung der Signale siehe Abb. 2.62). Aufgrund der Überlagerung der Signale kann hier keine Linienformanalyse vorgenommen werden.

---

<sup>1</sup> Die Abschätzung erfolgte mit Hilfe der folgenden beiden Gleichung zur Bestimmung der Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ :

$$k_e = \frac{\pi\delta\nu}{\sqrt{2}} = 2.22\delta\nu$$

$$\Delta G^\ddagger = 4.5 \cdot 10^{-3} \cdot T_C \cdot \left( 10.32 + \lg\left(\frac{T_C}{k}\right) \right) [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$k_e$       Austauschfrequenz ( $\text{s}^{-1}$ )

$T_C$       Koaleszenztemperatur

$\delta\nu$       Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale beim langsamen Austausch (Hz)

Analog den Versuchen in deuteriertem Toluol wird der Komplex der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im Verhältnis (1:2) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  untersucht:

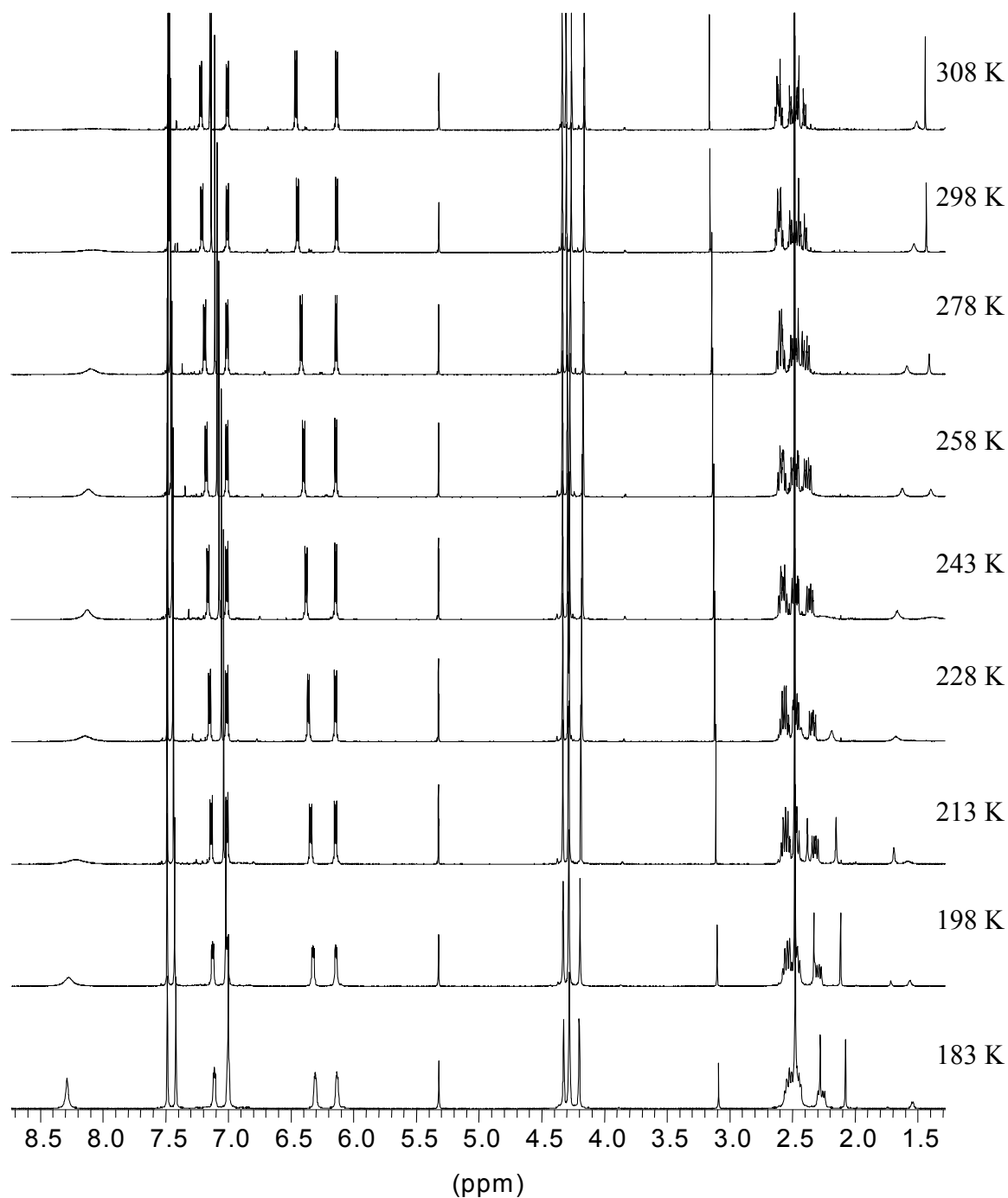


Abb. 2.71:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz) von **7** ( $c = 7.8$  mM) und **70** ( $c = 15.2$  mM) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturbereich von 183 - 308 K.

In der Abb. 2.71 werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  von 183 - 308 K gezeigt. Bei höheren Temperaturen lässt sich der Austausch

zwischen freiem und komplexiertem **70** beobachten. Neben den beiden Signalen für das komplexierte **70** bei tiefen Temperaturen (183 - 233 K) bei  $\delta = 2.1$  und 2.3 ppm bei 183 K, das eine Temperaturabhängigkeit zeigt und bei höheren Temperaturen zu höherem Feld (zu kleineren  $\delta$ -Werten) verschoben wird. Aus der Temperaturabhängigkeit der Signale der komplexierten Protonen von **70** lassen sich wiederum die Aktivierungsparameter der Rotation ermitteln. Abb. 2.72 zeigt die experimentellen und simulierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den  $k$ -Werten im Bereich von 198 - 243 K.

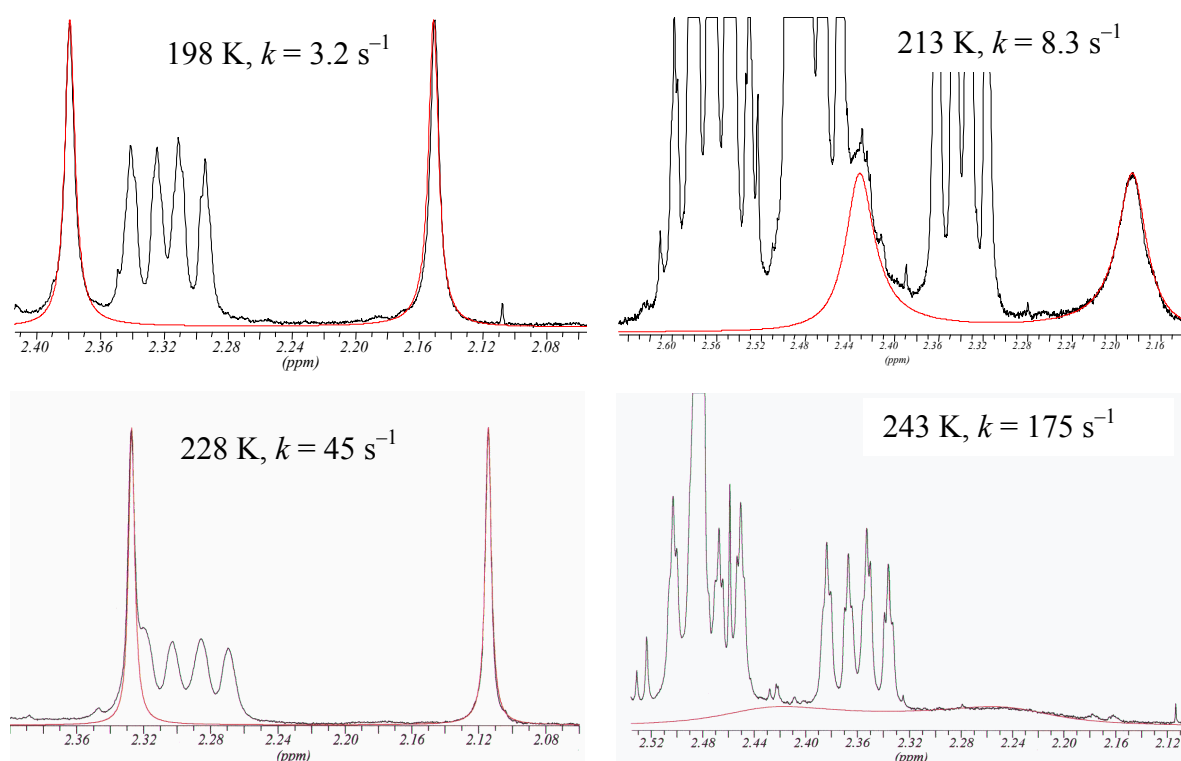


Abb. 2.72: Experimentelle und simulierte Spektren einer (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im Bereich von 198 - 243 K in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der (2:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  beobachtet man zusätzlich zu den im Spektrum der (1:2)-Mischung gefundenen Signalen bei  $\delta = 6.15$ , 6.40, 7.05 und 7.18 ppm, die der komplexierten Pinzette zuzuordnen sind, die Signale der freien Pinzette **7** bei  $\delta = 6.78$  und 7.12 ppm (Abb. 2.73).

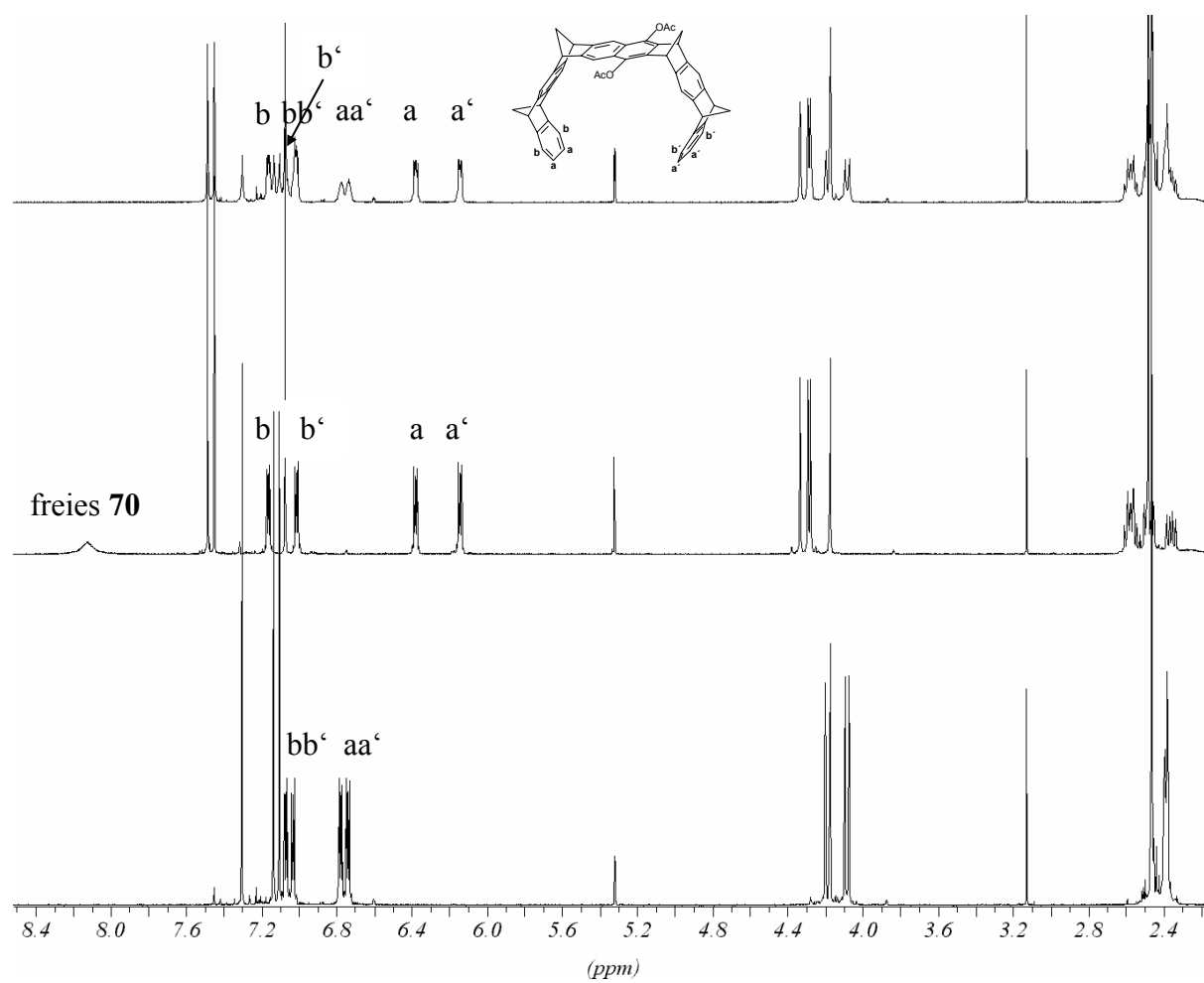


Abb. 2.73: Freie Diacetoxypinzette **7** (unten), (1:2)-Mischung von **7** und TCNB **70** (Mitte) und (2:1)-Mischung von **7** und **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

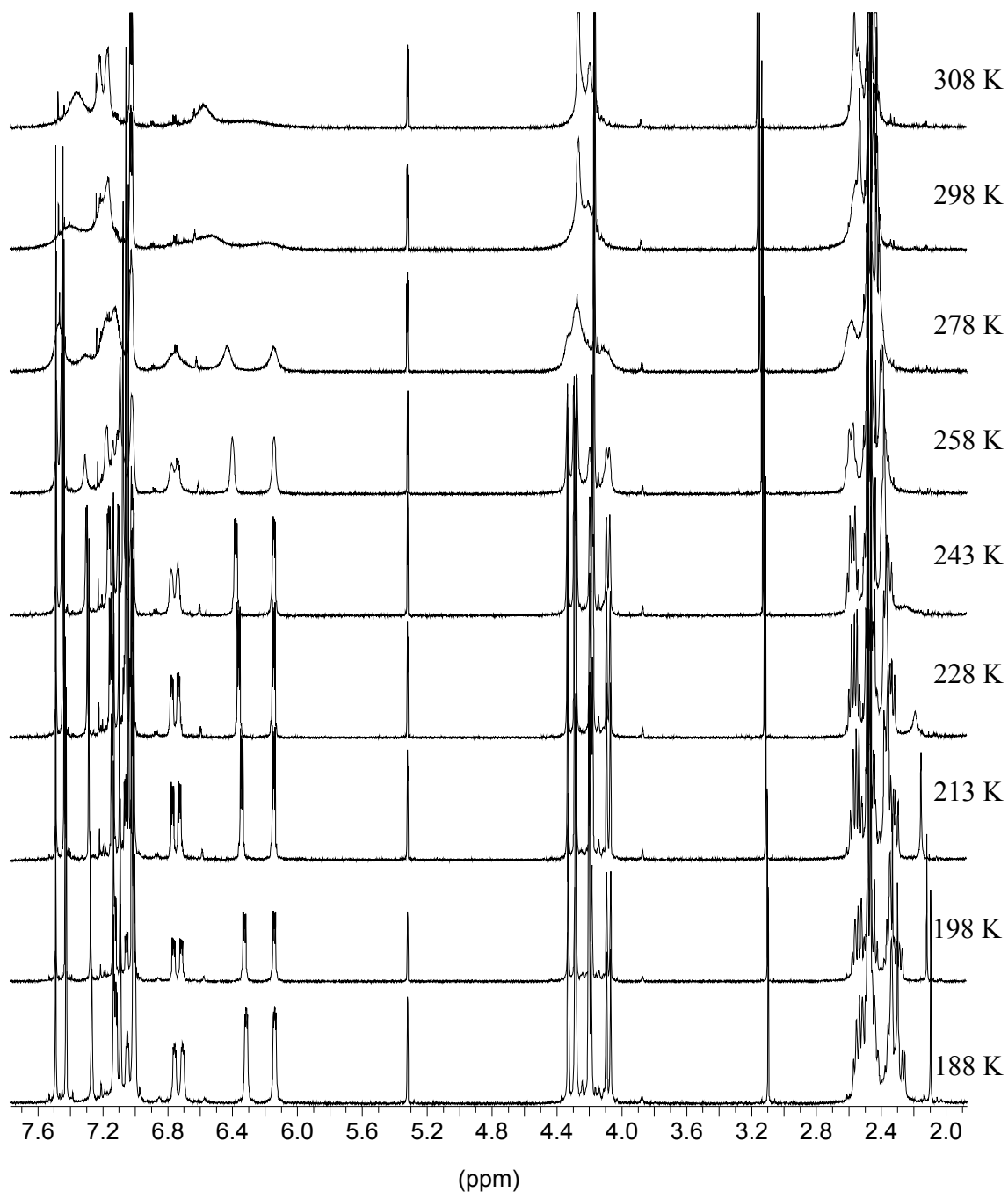


Abb. 2.74:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz) von **7** ( $c = 12.7 \text{ mM}$ ) und **70** ( $c = 7.5 \text{ mM}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  im Temperaturbereich von 188 - 308 K.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Signale der komplexierten Protonen von **70** lassen sich wiederum die Aktivierungsparameter der Rotation ermitteln. Abb. 2.75 zeigt die experimentellen und die simulierten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit den  $k$ -Werten im Bereich von 188 - 228 K.

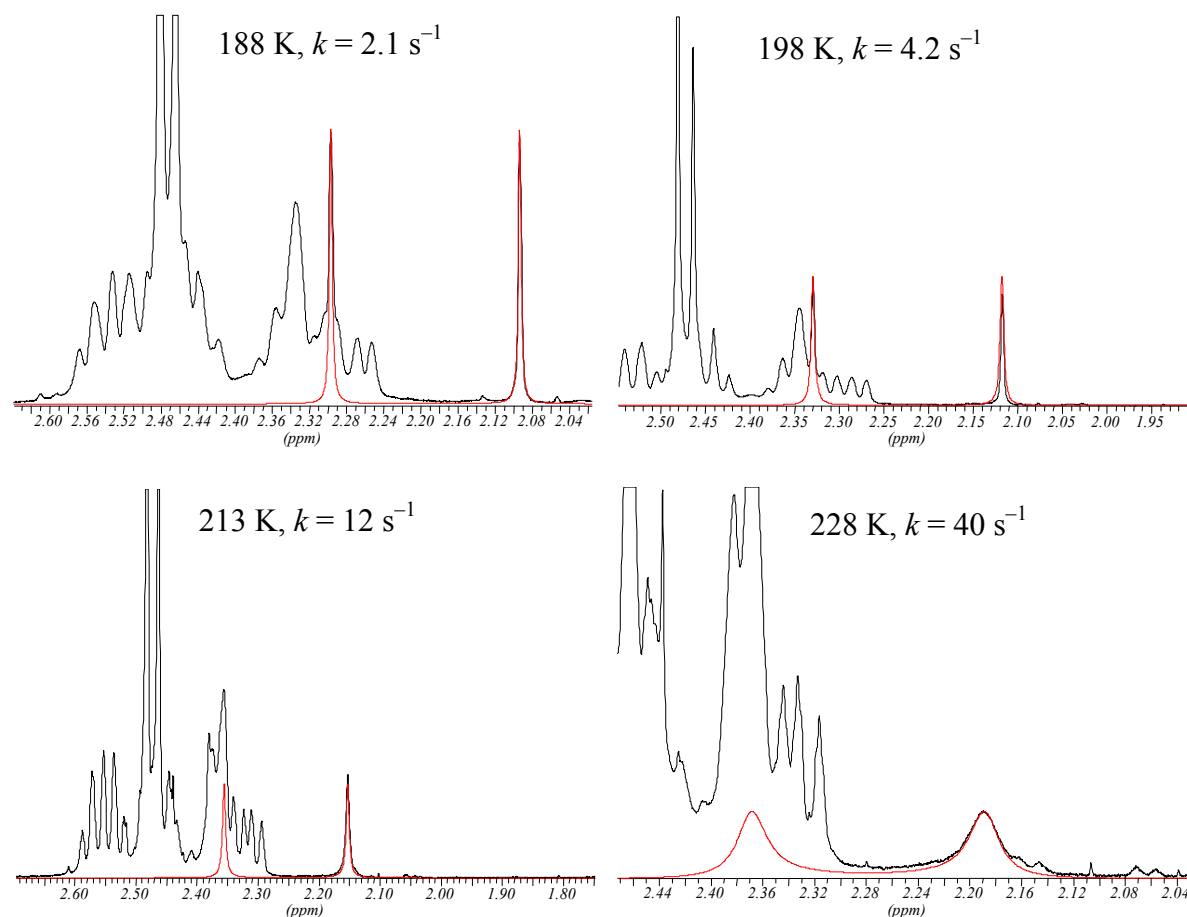


Abb. 2.75: Tieftemperaturspektren bei 188, 198, 213 und 228 K der (2:1)-Mischung von **7** ( $c = 12.7 \text{ mM}$ ) und **70** ( $c = 7.5 \text{ mM}$ ) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Temperaturabhängigkeit für die (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und **70** läßt sich mit der Arrheniusgleichung (Abb. 2.76) beschreiben. Aus der Eyring-Übergangszustandstheorie ergeben sich die folgenden Aktivierungsparameter bei der mittleren Temperatur von 208 bzw. 248 K. In Abb. 2.74 sind die temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren einer (2:1)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** und **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 188-308 K dargestellt. Ähnlich wie bei den in Toluol- $d_8$  gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Mischung mit einem Überschuß der Pinzette, beobachtet man zusätzlich zu den in Abb. 2.71 gefundenen Signalen bei  $\delta = 6.15, 6.40, 7.05$  und  $7.18 \text{ ppm}$ , die Signale der freien Pinzette bei  $\delta = 6.78$  und  $7.12 \text{ ppm}$  bei 243 K. Das Signal von freiem **70** wurde hier nicht beobachtet. Für die Rotation lassen sich nach der Arrheniusgleichung bei einer mittleren Temperatur von 208 K die in Abb. 2.76 angegebenen Aktivierungsparameter bestimmen. Analog den in Toluol- $d_8$  ausgewerteten  $k$ -Werte werden für die Mittelwerte der  $k$ -Werte für die Rotation die folgenden Aktivierungsparameter erhalten:



Tab. 2.23: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  des Austausches der Protonen von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) im Komplex **70@7** (Rotation von **70** innerhalb der Rezeptorkavität); a) zwischen freiem und komplexiertem **70** (**70** + **7** (2 : 1)); b) zwischen freier und komplexierter Diacetoxypinzette **7** (**70** + **7** (1 : 2)) und der Mittelwert aus beiden  $\bar{k}$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / \text{s}^{-1} \text{ }^{\text{a)}$	$k / \text{s}^{-1} \text{ }^{\text{b)}$	$\bar{k} / \text{s}^{-1}$
−85	188	-	2.1	2.1
−75	198	3.2	4.2	3.7 <sup>d)</sup>
−60	213	8.3	12	10.2 <sup>d)</sup>
−45	228	45	40	42.5 <sup>d)</sup>
−30	243	175	-	175

<sup>a)</sup> **70** + **7** (2 : 1); <sup>b)</sup> **70** + **7** (1 : 2); <sup>c)</sup> Zusammenfassung aller Werte, <sup>d)</sup> Mittelwerte aus den beiden Messungen <sup>a)</sup> und <sup>b)</sup>.

Die aus der Temperaturabhängigkeit von  $k$  ermittelte Arrhenius-Auftragung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  wird in der Abb. 2.76 gezeigt:

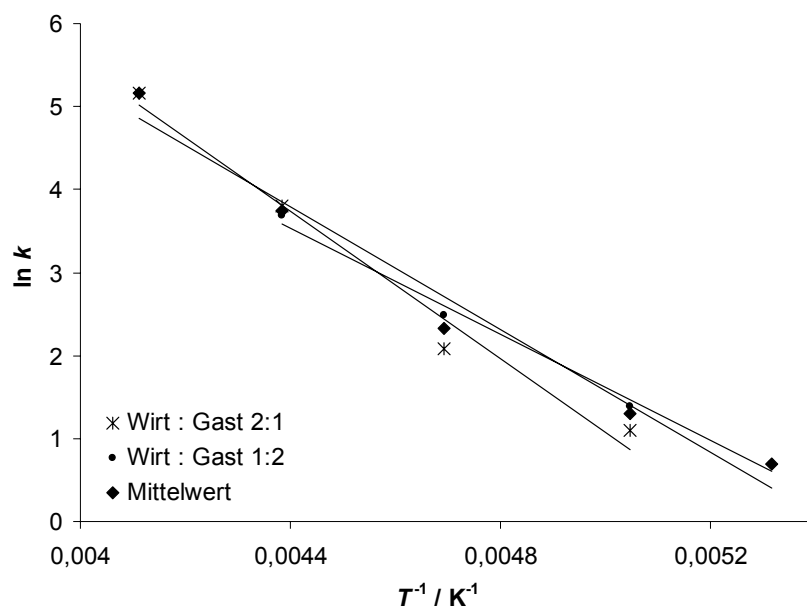


Abb. 2.76: Arrhenius-Auftragung  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  der beiden Wirt-Gast-Gemische in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

Die Arrheniusgleichung für die (1:2)-Mischung (•) der Diacetoxypinzette **7** und **70** lautet:  $\log k = (10.12 \pm 0.92) - (8.83 \pm 0.92) / 2.303 RT$ , für die (2:1)-Mischung (\*):  $\log k = (7.66 \pm 0.41) - (6.37 \pm 0.38) / 2.303 RT$  und für den Mittelwert:  $\log k = (8.65 \pm 0.75) - (7.28 \pm 0.73) / 2.303 RT$  (♦).

Nach Gl. 2.27 werden für die Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ , Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  erhalten.

Tab. 2.24: Die sich nach der Eyring-Übergangszustandstheorie ergebenden Aktivierungsparameter  $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  bei der entsprechenden mittleren Temperatur der (2:1)-Mischung, der (1:2)-Mischung der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und dem Mittelwert aus beiden.

	für (2:1)-Mischung (*)	für (1:2)-Mischung (•)	für Mittelwert (♦)
$T_M / ^\circ\text{C}$	-65	-25	-58
$T_M / \text{K}$	208	248	215
$\Delta H^\ddagger / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$5.6 \pm 0.4$	$8.9 \pm 0.9$	$6.9 \pm 0.7$
$\Delta S^\ddagger / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$-(24.7 \pm 1.9)$	$-(13.6 \pm 4.2)$	$-(20.3 \pm 3.4)$
$\Delta G^\ddagger / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$11.1 \pm 0.6$	$11.4 \pm 1.3$	$11.2 \pm 1.0$

Überraschend war, daß sowohl im Spektrum der (1:2)- als auch der (2:1)-Mischung von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und der Diacetoxypinzette **7** eine Koaleszenz der Signale der freien und komplexierten Pinzette **7** bzw. des freien und komplexierten **70** schon bei 308 K erreicht wurde. Messungen im schnellen Austauschbereich waren wegen des niedrigen Siedepunkts von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  nicht möglich. Der Koaleszenzpunkt in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wird wesentlich eher erreicht als bei den von Burkert in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, der bei 213 K liegt. Wie zuvor für die Untersuchungen in Toluol- $d_8$  beschrieben, kann die Gibbs-Enthalpie näherungsweise berechnet werden.

Im vorliegenden Versuch, **7** und **70** (1:2)-Mischung, werden die Signale bei 2.2 und 8.4 ppm betrachtet. Daraus ergibt sich ein  $\delta\nu$  von 3100 Hz und eine Austauschfrequenz  $k_e$  von  $6882 \text{ s}^{-1}$ . Bei einer Koaleszenztemperatur von 308 K ergibt sich eine Gibbs-Aktivierungsenthalpie von  $\Delta G^\ddagger = 12.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ist die Festlegung der Koaleszenztemperatur.

Nach der oben aufgeführten Rechnung läßt sich für den Versuch, **7** und **70** (2:1)-Mischung, ebenfalls die Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  bestimmen. Betrachtet werden die Signale bei 6.75 und 6.15 ppm. Daraus ergibt sich ein  $\delta\nu$  von 300 Hz und eine Austauschfrequenz  $k_e$  von  $666 \text{ s}^{-1}$ . Bei einer Koaleszenztemperatur von  $> 308 \text{ K}$  ergibt sich die Gibbs-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger = 13.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Gibbs-Aktivierungsenthalpie für die Rotation von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in der Kavität der Diacetoxypinzette **7** in Toluol-*d*<sub>8</sub> unterscheidet sich nicht wesentlich von der in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessenen. Die Rotationsbarriere ist faktisch nicht lösungsmittelabhängig.

Um zu der eingangs gestellten Frage nach zusätzlichen Informationen zur Dissoziation zurückzukommen, kann man nach den hier durchgeführten Experimenten sagen, daß die Messung der Dissoziationsbarriere mit der Diacetoxypinzette **7** experimentell sehr schwierig ist, da eine Signalverbreiterung sowohl durch die Rotation des Gastes innerhalb der Pinzettenkavität als auch durch die Dissoziation verursacht wird. Die Untersuchung sollte daher mit der Naphthalinpinzette **6** durchgeführt werden, da bei der Rotation aufgrund der vorliegenden Symmetrie der Kavität und der damit eingeschränkten Bewegung von **70** keine zusätzliche Verbreiterung der Signale auftreten kann. Die Protonen von **70** wären hier in jedem Fall chemisch äquivalent.

Bei 1,4-Dicyanbenzol **68** konnten im Komplex mit der Naphthalin- oder der Diacetoxypinzette **6** oder **7** keine dynamischen Prozesse festgestellt werden, da weder die Rotation noch die Dissoziation durch Temperaturniedrigung "ausgefroren" werden konnten. Bei der Annahme, daß der Komplex **68@6** eine ähnliche Struktur in Lösung wie im Kristall besitzt, erwartet man für die 1,4-Dicyanbenzol-Protonen im Komplex unterschiedliche chemische Verschiebungen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **68@6** beobachtet man allerdings nur ein um  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.3$  ppm nach hohem Feld verschobenes Signal für die Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup>, während für die Komplexe der Naphthalinpinzette **6** mit 1,2-Dicyanbenzol **77** und 1,3-Dicyanbenzol **78** viel höhere  $\Delta\delta_{\text{max}}$ -Werte gemessen werden (5.2 bzw. 5.3 ppm), da diese nur in einer Konformation vorliegen.<sup>[101]</sup>

In einem Experiment zur temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Messung hat Burkert eine Probe **68@7** auf 203 K gekühlt. Dabei konnte allerdings lediglich eine Verschiebung und Verbreiterung des Gastsignals festgestellt werden, nicht aber eine Koaleszenz und anschließende Signal-Aufspaltung. Dies deutet auf rasche Austauschprozesse hin, die sich aber nicht weiter charakterisieren lassen.

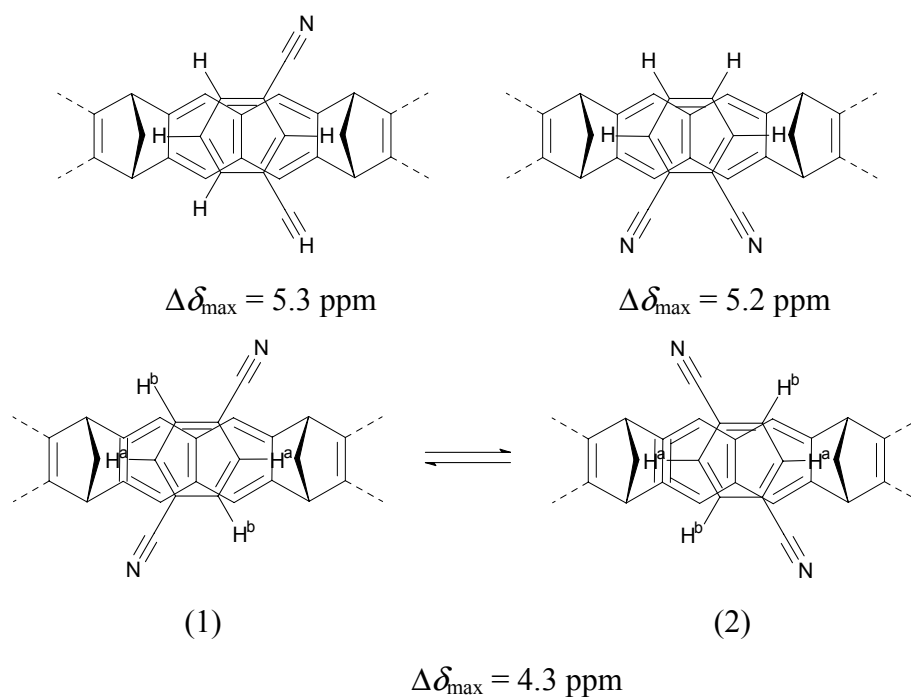


Abb. 2.77: Komplexe der Naphthalinpinzette **6** mit 1,3-Dicyanbenzol **78** und 1,2-Dicyanbenzol **77**, die nur in einer Konformation vorliegen (oben). Schneller Austausch zwischen den beiden Strukturen (1) und (2) im Komplex **68@6** (unten).

Der kleinere  $\Delta\delta_{\max}$ -Wert für **68@6** ist ein weiteres Indiz für einen schnellen Austausch zwischen den beiden Strukturen (1) und (2).

Weiteren Einblick in dieses Problem liefern die Festkörper- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe der Naphthalinpinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**, Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** bzw. 1,4-Dicyanbenzol **68** sowie quantenmechanische Rechnungen zur Struktur und Dynamik dieser Komplexe.

### 2.3.2 Festkörper-<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen der Komplexe der Naphthalinpinzette mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**

#### 2.3.2.1 Durchführung der Experimente und Resultate

Die in den vorangegangenen Kapiteln betrachteten Komplexe in Lösung wurden mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei zumindest zwei dynamische Prozesse diskutiert werden müssen: Zum einen die Assoziation des Gastmoleküls bzw. die Dissoziation des entstandenen Komplexes und zum anderen die Bewegung dieses Moleküls innerhalb der Kavität. Nur im Fall der Komplexe der Naphthalinpinzetten **6** und **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** bzw. Tropyliumtetrafluoroborats **103** und der Trimethylenklammer **104** mit **70** ließen sich diese Prozesse mit Hilfe der temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmen. Bei den anderen Komplexen sind sie schnell bezüglich der NMR-Zeitskala, so daß in der Lösungs-NMR nur zeitlich gemittelte <sup>1</sup>H-NMR Signale für die Protonen der Gastmoleküle beobachtet werden. Von den verschiedenen Komplexen der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** (**68@6**, **70@6** und **69@6**) ist die Kristallstruktur bekannt. Im Kristall findet der Dissoziationsprozeß nicht statt, so daß die Bewegung des Gastes innerhalb der Rezeptorkavität im Kristall untersucht werden kann - dazu bietet sich die Festkörper-NMR-Spektroskopie an. Sie bietet darüberhinaus die Gelegenheit, Informationen zur Komplexstruktur im Festkörper zu gewinnen, wenn keine Röntgenstrukturanalysen vorliegen.

Die obengenannten Komplexe wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Spiess untersucht. Die Messungen wurden an Bruker-Spektrometern (DRX 700 bzw. DSX 500) bei Larmorfrequenzen von 700.1 bzw. 500.1 MHz (<sup>1</sup>H) und 176.1 MHz (<sup>13</sup>C) durchgeführt. Dazu wurden ca. 10 mg der zu untersuchenden Probe in einem Rotor von 2.5 mm Durchmesser bis zu 30 kHz um den magischen Winkel rotiert („magic angle spinning“, MAS<sup>[139]</sup>).

Diese Meßbedingungen erlauben, <sup>1</sup>H-NMR Spektren (siehe Abb. 2.78) mit einer Auflösung zu messen, die die Detektion einzelner Resonanzen ermöglicht.

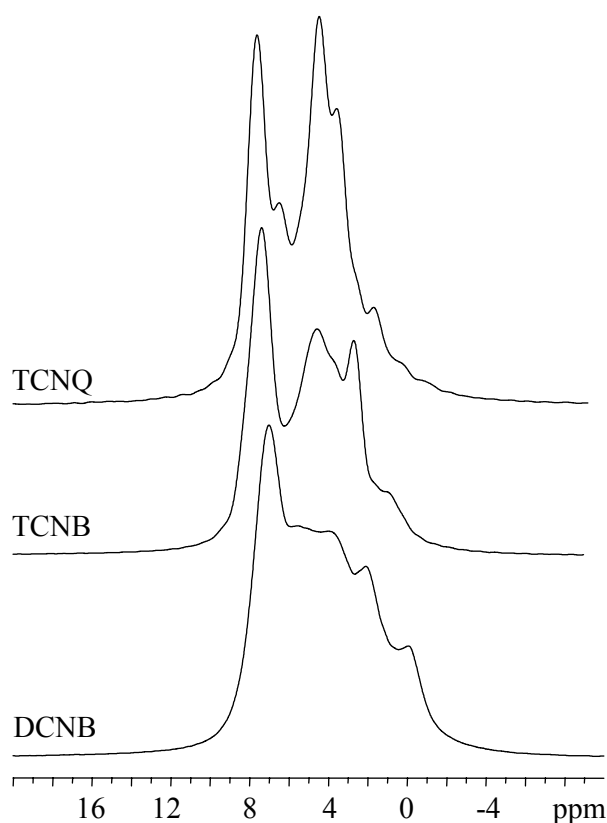


Abb. 2.78: Vergleich der Spektren der verschiedenen Komplexe mit der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** (DCNB), 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** (TCNB) und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** (TCNQ) als Substrate.

Aus dem Vergleich dieser drei untereinanderliegenden Spektren und den Lösungs- $^1\text{H}$ -NMR-Daten kann das Signal bei ca. 7.0 ppm den Protonen der Areneinheiten und jenes bei ca. 4 ppm den Brückenkopf-Protonen zugeordnet werden. Allerdings verbleiben eine Reihe von Signalen, die mit Hilfe dieses eindimensionalen Verfahrens nicht identifiziert werden können. Um diesem Ziel näher zu kommen, ist eine zweidimensionale NMR-Methode entwickelt worden, die die dipolare Kopplung der Protonen im Festkörper nutzt<sup>[140,141]</sup>. Die sogenannte Doppelquantenspektroskopie<sup>[142,143]</sup> ist ein Verfahren, das eine Korrelation zwischen Ein- und Doppelquantenübergängen im Energieniveauschema eines 2-Spin-Systems herstellt. Als Resultat dieses Experimentes erhält man ein zweidimensionales Spektrum mit dem MAS Doppelquanten-Spektrum in der ersten und mit dem konventionellen MAS-Einquanten-Spektrum in der zweiten Dimension. Darin beobachtet man a) ein Paar von symmetrisch zur Spektrendiagonale angeordneten Korrelationspeaks, wenn zwei chemisch nicht-äquivalente Kerne dipolar gekoppelt sind und/oder b) eine Resonanz auf der Diagonalen für zwei chemisch äquivalente, dipolar-gekoppelte Protonen. Der Vorteil der Methode gegenüber anderen an die NOESY-Experimente angelehnten Techniken ist, daß zu den

Korrelationspeaks nur Spin-Paare beitragen, d. h. daß nur der unmittelbaren Nachbar des betrachteten Protons detektiert wird.

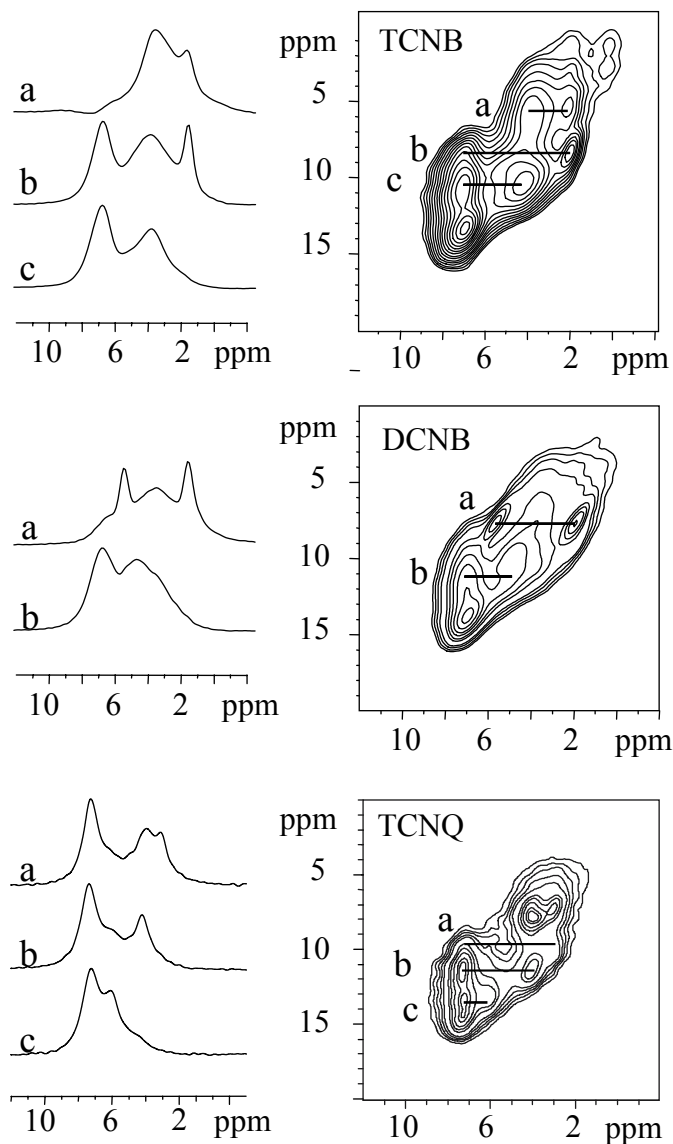


Abb. 2.79:  $^1\text{H}$ -DQ MAS Spektren von **70@6**, **68@6** und **69@6**.

In Abb. 2.79 sind die 700 MHz  $^1\text{H}$ -DQ MAS Spektren von **68@6**, **70@6** und **69@6** dargestellt. Sie wurden bei einer MAS-Frequenz von 30 kHz und unter Verwendung der back-to-back (BABA)-Pulsfolge<sup>[144]</sup> (zur Anregung der Doppelquantenkohärenzen und deren Konvertierung in detektierbare Einquantenkohärenzen) gemessen. Die Schnitte a-c verdeutlichen die relevanten Korrelationen in den Spektren. Im Spektrum von **70@6** beobachtet man Korrelationspeaks zwischen den Resonanzen bei a) 2.0 und 4.1 ppm, b) 2.0



und 7.0 ppm und c) 4.1 und 7.0 ppm sowie einen Autokorrelationspeak für das Signal bei 7.0 ppm. Letzteren findet man auch im Spektrum von **68@6**; darüberhinaus werden dipolare Kopplungen zwischen den Resonanzen bei a) 2.1 und 5.8 ppm und b) 5.0 und 7.0 ppm beobachtet. Im Spektrum von **69@6** findet man Korrelationen zwischen den Resonanzen bei a) 7.2, 4.0 und 3.2 ppm, b) 7.2 und 4.1 ppm sowie 7.2 und 6.0 ppm. Für diese Protonenpaare bestehen starke dipolare Wechselwirkungen, während jedoch Korrelationspeaks zwischen den Protonen der Areneinheiten (7 ppm) und denen der Brückenköpfe (4 ppm) von **6** erwartet werden können, muß für die Interpretation der anderen Korrelationen eine weitere spektroskopische Methode herangezogen werden. Dazu wurde ein zweidimensionales Korrelationsexperiment verwendet, das die dipolare Wechselwirkung zwischen Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kernen von **6** nutzt, um  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Spinpaare zu detektieren. Das Ergebnis eines solchen REPT-HSQC-Experiments („recoupled polarization transfer - heteronuclear single-quantum correlation“<sup>[145]</sup>) ist in Abb. 2.80 für den Komplex **68@6** dargestellt.

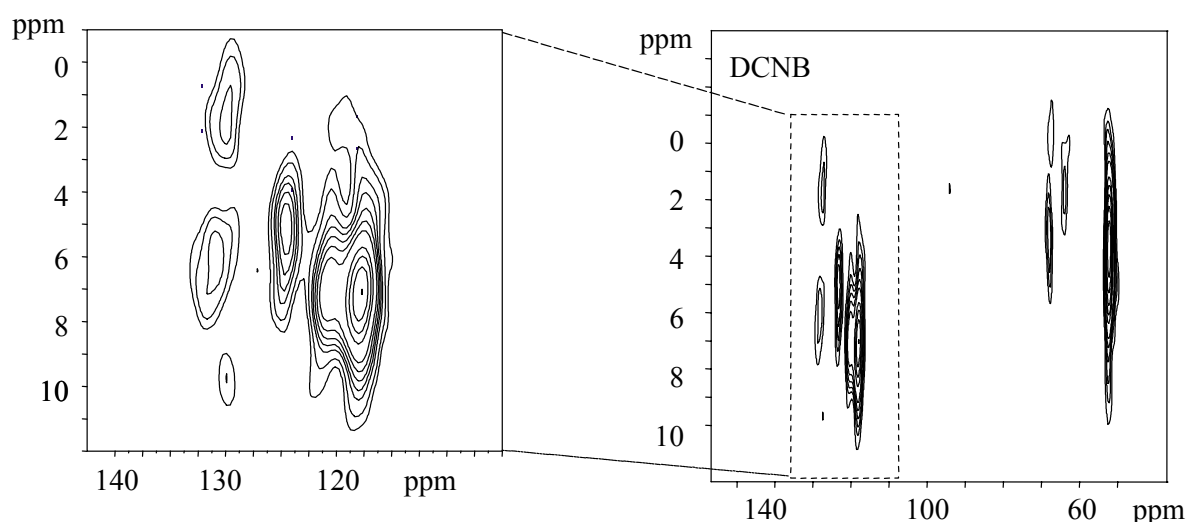


Abb. 2.80: REPT-HSQC-Experimente („recoupled polarization transfer - heteronuclear single-quantum correlation“) für den Komplex **68@6**.

Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen von **6** kann sich auf die Lösungs-NMR-Daten stützen: das Signal bei 52 ppm ist den Brückenköpfen zuzuordnen, die Signale zwischen 64 und 68 ppm den Methylen-Gruppen und jene im Bereich 115-125 ppm den Aren-Kohlenstoffen.

Darüberhinaus wird eine Resonanz bei 130 ppm detektiert, die eine Korrelation mit zwei Protonen-Signalen zeigt. Diese Resonanz kann eindeutig dem Gastmolekül **68** zugeordnet werden, wobei die beiden Protonenresonanzen bei 2.0 und 5.8 ppm genau die sind, die auch

im  $^1\text{H}$ -Doppelquantenspektrum gefunden werden und den Protonen  $\text{H}^a$  und  $\text{H}^b$  zuzuordnen sind, die innerhalb bzw. außerhalb der Kavität liegen. Dabei erfährt das Proton  $\text{H}^a$  eine starke Hochfeldverschiebung aufgrund des Einflusses des benachbarten Benzolringes des Wirtmoleküls („Ringstromeffekt“), wie schon in Kapitel 2.3 (S. 96 ff), Unterkapiteln und in der Literatur beschrieben.<sup>[81,133]</sup>

Des weiteren erlaubt dieses  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektrum die Detektion von Protonenresonanzen, die im  $^1\text{H}$ -Doppelquantenspektrum nur ungenügend aufgelöst sind. So wird ein Korrelationspeak ( $^1\text{H}$ : 5.1 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 128 ppm) beobachtet, der in Lösungs-NMR Spektren nicht erscheint. Zur Interpretation dieser Resonanz muß die Struktur nicht nur eines Komplexes, sondern auch die Anordnung der Komplexe in der Festkörperstruktur betrachtet werden (Abb. 2.84). Dabei fällt auf, daß die terminalen Protonen ( $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$ ) nur 0.344 nm von der Mitte des nächsten Benzolringes (im Naphthalin-Spacer) im benachbarten Komplex entfernt sind. Das führt analog zum Gastproton  $\text{H}^a$  zu einer Hochfeldverschiebung. Der Wert für diese Verschiebung ist ein Maß für die räumliche Nähe zweier Komplexe und kann als Packungseffekt verstanden werden. Eine analoge Diskussion kann für die Signale der Methylengruppen geführt werden. In Abb. 2.84 sind verschiedene Methylen-Signale mit unterschiedlichen  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen zu beobachten ( $^1\text{H}$ : 0 - 2 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 70 ppm). Die Hochfeldverschiebung um bis zu 2.5 ppm kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, daß einige Methylenprotonen nur 0.28 nm von einem Benzolring eines benachbarten Komplexes entfernt sind und deshalb durch einen intermolekularen Ringstromeffekt beeinflusst werden.<sup>[133]</sup>

Analoge Ergebnisse für die Protonen des Gastes und die terminalen Protonen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  werden auch für den Komplex **70@6** erhalten, während sich **69@6** von den anderen beiden Komplexen unterscheidet.<sup>[146]</sup> In Abb. 2.83 sind Ausschnitte aus den REPT-HSQC-Spektren für diese beiden Komplexe dargestellt. Auch in diesen Spektren ist das Signal der Gastprotonen eindeutig zu identifizieren. Während im Komplex **70@6** die beiden Protonen äquivalent sind und deshalb nur ein Peak bei einer chemischen Verschiebung von 2.0 ppm ( $^1\text{H}$ ) beobachtet wird, sollte man für die Gastprotonen des Komplexes **69@6** prinzipiell zwei Resonanzen im REPT-HSQC Spektrum erwarten. Allerdings zeigt die Kristallstruktur, daß die Protonen von **69** im Komplex alle nahezu chemisch äquivalent sind und dieses dadurch bestätigt, daß für diese Protonen im Festkörper-NMR nur eine Resonanz bei  $\delta = 3.5$  ppm beobachtet wird.

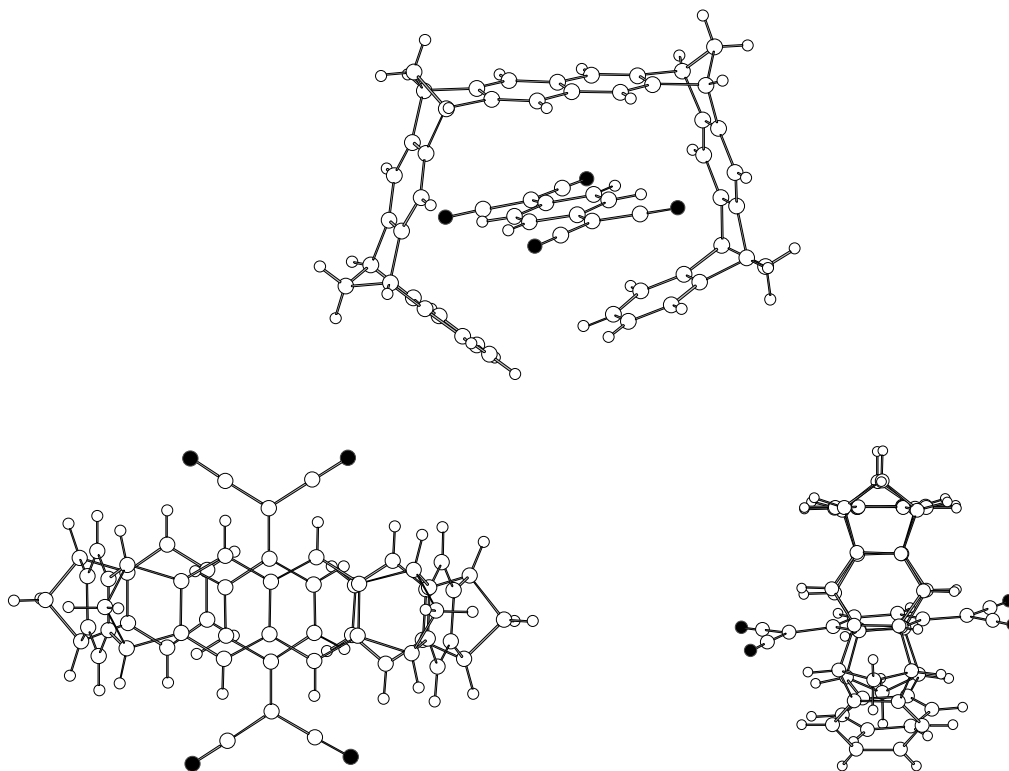


Abb. 2.81: Kristallstruktur des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**.<sup>[81]</sup>

Ähnlich zum Spektrum des Komplexes **68@6** kann auch für **70@6** ein Korrelationspeak für die terminalen Protonen der Pinzette beobachtet werden ( $^1\text{H}$ : 5.0 ppm,  $^{13}\text{C}$ : 127 ppm), da auch in diesem Komplex die Abstände dieser Protonen zur nächsten Pinzette (zu einem Benzolring der Naphthalin-Einheit) nur 0.355 bzw. 0.325 nm betragen und aufgrund des Ringstromeffektes im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum zu höherem Feld verschoben werden. Diesen Effekt beobachtet man für den Komplex **69@6** nicht; die Abwesenheit eines analogen Korrelationspeaks deutet darauf hin, daß hier eine andere Anordnung der Komplexe im Kristallgitter vorliegen muß. Tatsächlich liegen in dieser Kristallstruktur keine kurzen Abstände ( $< 0.4$  nm) zwischen terminalen Protonen und Areneinheiten einer benachbarten Pinzette vor. Abb. 2.82 zeigt Ausschnitte aus den Kristallgittern von **68@6**, **70@6** und **69@6**.

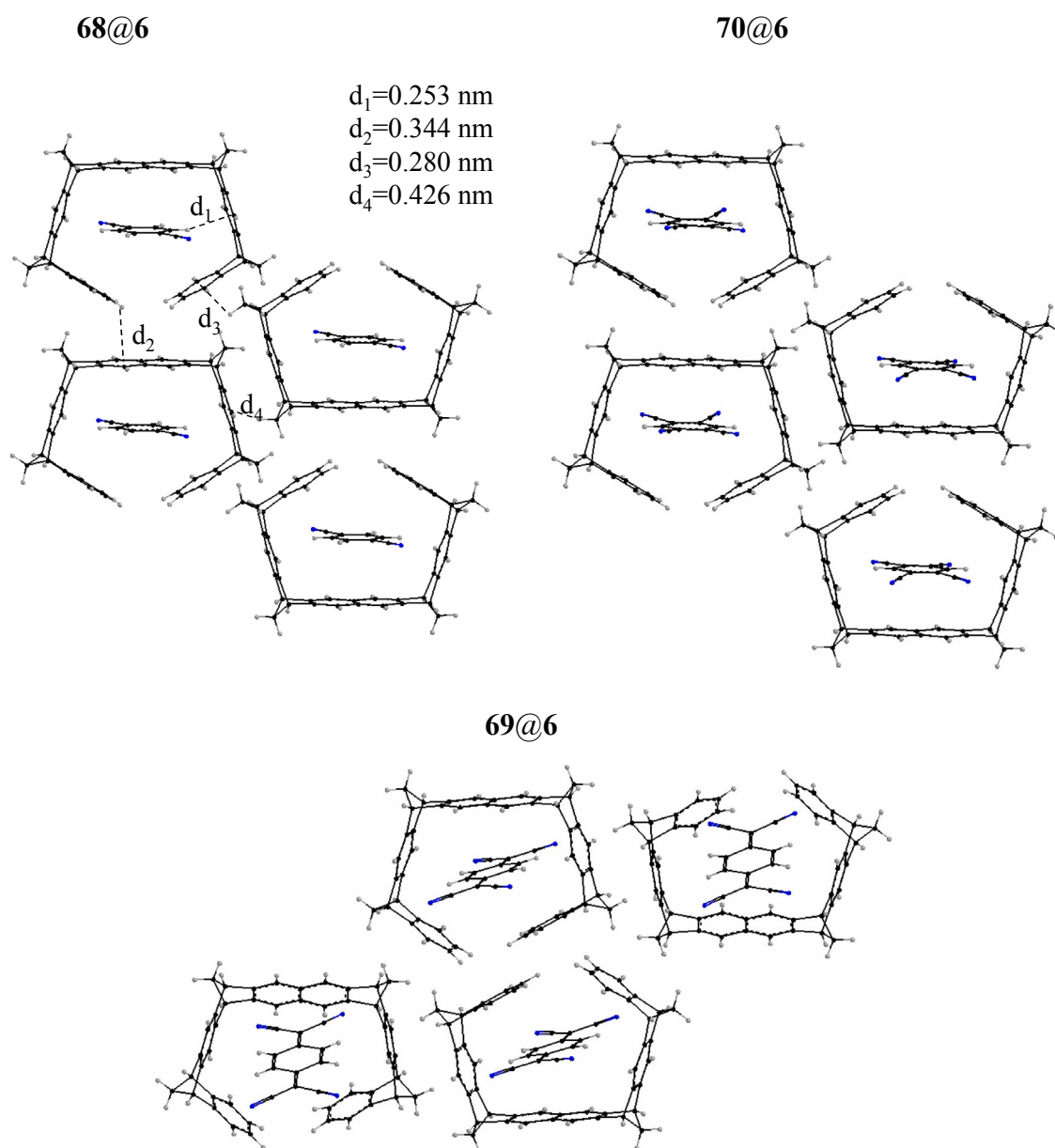


Abb. 2.82: Ausschnitte aus dem Kristallgitter der Strukturen von **68@6**, **70@6** und **69@6**.

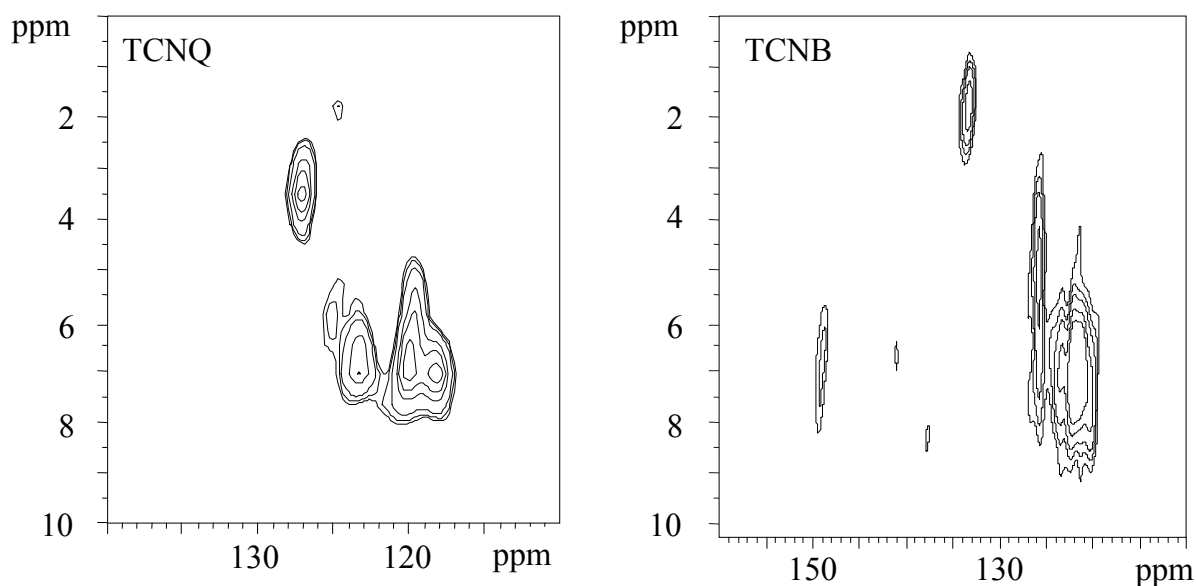


Abb. 2.83: Ausschnitte aus den REPT-HSQC Spektren der Komplexe **70@6** und **69@6**; dargestellt ist der Bereich der Wirt-Areneinheiten und der Gastmoleküle.

Bestätigt werden die experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen, die durch Prof. Christian Ochsenfeld und Felix Koziol an der Universität Mainz durchgeführt wurden. Mit Hilfe von neuen, mit der Zahl der Atome skalierenden Methoden<sup>[147]</sup>, wurde zunächst die Struktur von **68@6** mit Hilfe des Programmpakets Q-Chem/TURBOMOLE<sup>[148]</sup> auf Hartree-Fock-Niveau (Basis: 6-31G\*) optimiert. Für diese optimierte Struktur wurden die chemischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen mittels der GIAO-Methode (gauge including atomic orbitals) berechnet.<sup>[149,150]</sup> Um den Einfluß verschiedener Strukturelemente auf die chemische Verschiebung bewerten zu können, wurden zum einen ein einzelner Komplex und zum anderen sowohl ein Dimer (zwei Komplexe untereinander, wie in Abb. 2.84) als auch ein Trimer (Dimer + ein benachbarter Komplex) untersucht. Darüberhinaus wurde der Einfluß einzelner Bausteine der Pinzette auf die chemische Verschiebung der Gastmoleküls berechnet.

Dabei zeigte sich, daß vor allem der Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten chemischen Verschiebungen der Protonen Strukturinformationen liefern kann.

Aus Tab. 2.25 wird ersichtlich, daß die Berücksichtigung nur eines Komplexes ausreicht, um die Verschiebungsunterschiede für die Gastprotonen in Lösung und im Festkörper zu reproduzieren, daß aber auch benachbarte Komplexe Einfluß auf die <sup>1</sup>H-chemische Verschiebung der Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> haben. Im Gegensatz dazu ist es für die Berechnung der Wirt-Protonen, insbesondere der terminalen und die Methylen-Protonen, unerlässlich, ein

Dimer zu berechnen. Die Einbeziehung eines dritten Komplexes bringt dagegen keine signifikante Veränderung der Werte.

Die Berechnungen von Prof. C. Ochsenfeld haben darüberhinaus ergeben, daß die chemische Verschiebung der Gastprotonen hauptsächlich durch die Areneinheiten bestimmt wird, während die Norbornan-Einheiten nur die Geometrie der Pinzette und somit die möglichen Lagen des Gastmoleküls bestimmen.<sup>[133]</sup>

Tab. 2.25: Experimentelle und mit ab-initio Methoden berechnete <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (in ppm) des Komplexes **68@6**, Zuordnungen siehe Abb. 2.84.

Position	<sup>1</sup> H chemische Verschiebung [ppm] aus				
	Lösungs- NMR	Festkörper- NMR	ab initio Berechnungen (Monomer)	ab initio Berechnungen (Dimer)	ab initio Berechnungen (Trimer)
H <sub>arom</sub>	7.0 - 7.2	7.1	7.2 - 8.0	6.9 - 7.3	7.0 - 7.3
H <sup>2,15</sup>	6.5	5.1	6.6	5.5	5.4
H <sup>3,14</sup>	6.5	5.1	6.6	5.6	5.7
H <sub>5,24,7,22,10,19,12,17</sub>	4.1	3.7	3.9 - 4.0	3.8 - 4.0	3.6 - 3.7
H <sub>25,26,27,28</sub>	2.4 - 2.5	0.1 - 2.0	2.0 - 2.2	0.4 - 2.1	0.5 - 2.2
H <sup>a</sup>	4.3	2.0	2.4	2.1	2.0
H <sup>b</sup>	4.3	5.8	5.5	5.2	5.0

Abb. 2.84 zeigt das Dimer und die genaue Zuordnung der Signale für das Monomer:

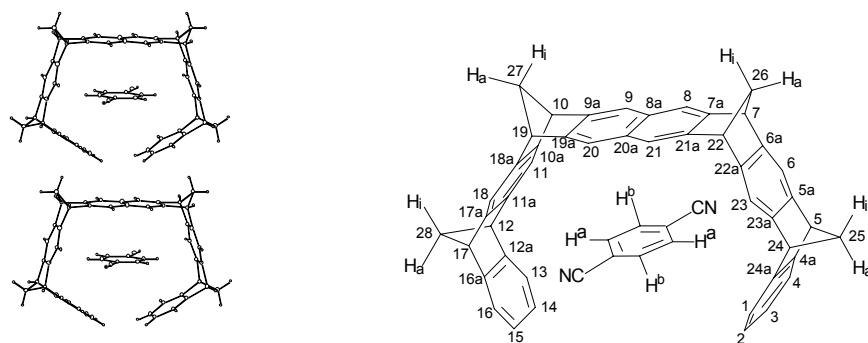


Abb. 2.84: Aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Information über die Anordnung des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** und 1,4-Dicyanbenzol **68** (linke Seite, Abstände siehe Abb. 2.82). Die rechte Seite zeigt den Komplex mit den zugeordneten Nummern der Atome.

Mit Hilfe der Festkörper-NMR wurde für den Komplex **68@6** auch die Bewegung des Gastmoleküls innerhalb der Pinzette untersucht. Dazu wurden  $^1\text{H}$  Doppelquanten-MAS Experimente bei Temperaturen zwischen 298 und 410K durchgeführt und die relevanten Korrelationspeaks bei 2.0 und 5.8 ppm betrachtet (Schnitt a in Abb. 2.79).

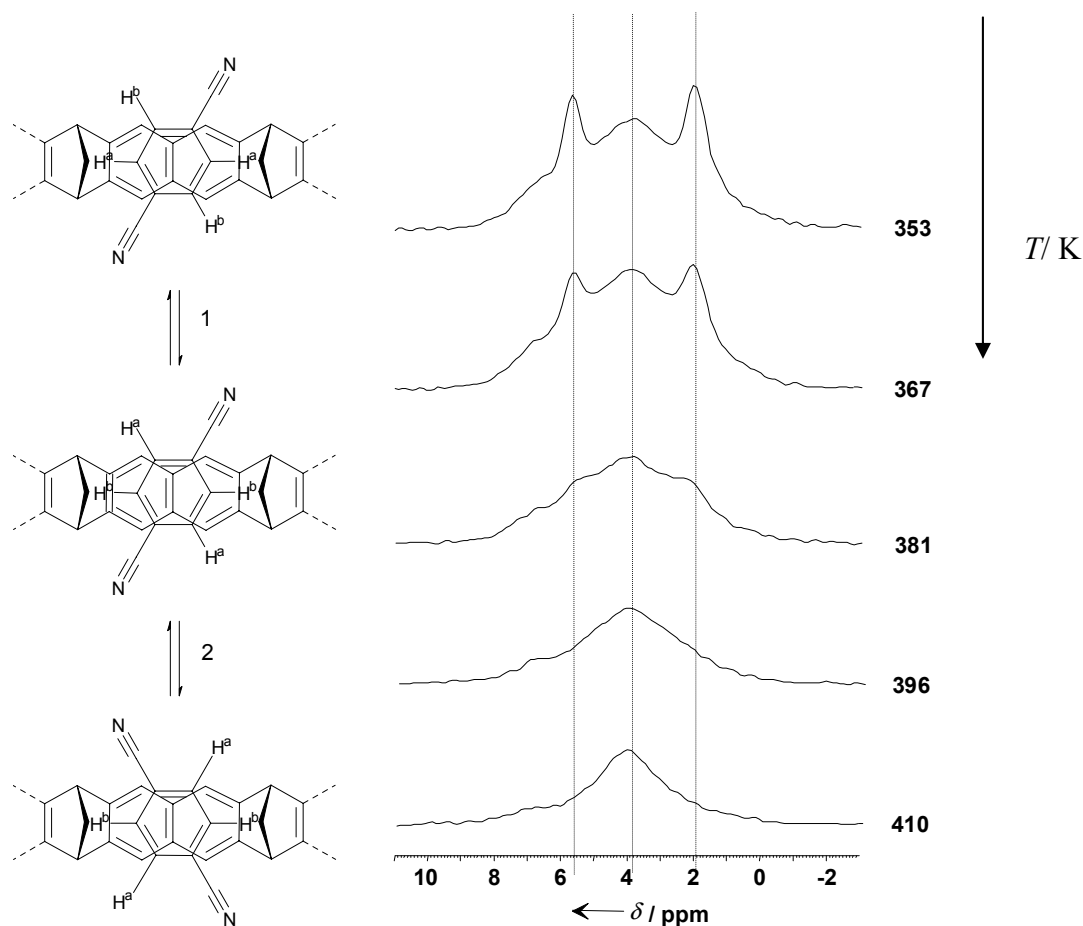


Abb. 2.85: Bewegungsprozesse von **68** innerhalb der Kavität von **6**, die zu diesen NMR-Spektren bei 353-410 K führen können. Die Möglichkeiten 1 und 2 können mit diesem Experiment jedoch nicht unterschieden werden.

Wie in Abb. 2.85 dargestellt, nimmt die Linienbreite der beiden Resonanzen mit zunehmender Temperatur zu und der Abstand zwischen beiden Resonanzen ab. Bei etwa 410 K liegt der Koaleszenzpunkt, wobei eine genaue Bestimmung dieses Punktes aufgrund der Überlagerung des Signals mit dem der Brückenkopf-Protonen nicht möglich ist. Ein genaueres Ergebnis könnte man mit dem oben beschriebenen  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Korrelationsexperiments unter Beobachtung des Signals bei 130 ppm erhalten. Das Signal / Rausch-Verhältnis war jedoch bei vertretbaren Meßzeiten (16 Stunden pro Temperatur) nicht hinreichend, um die beiden Korrelationspeaks des Gastmoleküls zu beobachten. Aus der Differenz der chemischen Verschiebung der Gastprotonen können die Rate und die Gibbs-Aktivierungsenthalpie des Bewegungsprozesses bei 410 K bestimmt werden, sie liegen bei  $k = 5600 \text{ s}^{-1}$  und  $\Delta G = 17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Aus diesen Ergebnissen kann jedoch noch nicht abgeleitet werden, welcher Bewegungsprozeß vorliegt, da sowohl eine  $60^\circ$ -Drehung von **68** als auch eine  $180^\circ$ -Rotation des Gastmoleküls um die N-C---C-N-Bindungsachse zur Überführung der Position des Protons  $\text{H}^a$  in die des



Protons  $H^b$  führt (siehe Abb. 2.85). Die Betrachtung eines einzelnen Komplexes und die Berechnung der Energiebarrieren für beide Bewegungsprozesse legt nahe, daß eine  $60^\circ$ -Drehung energetisch deutlich günstiger wäre ( $\leq 3.1$  bzw.  $9.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (DFT) bzw.  $1.8$  und  $9.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (MMFF94) berechnet für die  $60^\circ$ -Drehung und die Rotation in der Gasphase<sup>[132]</sup>). Betrachtet man aber die Kristallstruktur, so wird klar, daß die  $60^\circ$ -Drehung aus sterischen Gründen nicht wahrscheinlich ist, da sich die Cyan-Gruppen von Nachbarkomplexen im Kristall dabei behindern würden.

#### 2.3.2.2 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick

Die Festkörper-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß es möglich ist trotz starker dipolarer Wechselwirkungen im  $^1\text{H}$ -Spinsystem einzelne Protonen zu detektieren und mit Hilfe zweidimensionaler Korrelationsexperimente zu identifizieren. Die Signale des Wirtes können als Informationsquelle für Kristallpackungseffekte verwendet werden, die - mit Hilfe der obengenannten quantenchemischen Rechnungen - eventuell auch identifizierbar sind, wenn keine Kristallstrukturdaten vorliegen. Die Signale des Gastmoleküls (Lage und Temperaturabhängigkeit) können dazu herangezogen werden, um die Lage des Gastes innerhalb der Kavität zu bestimmen und darüberhinaus Bewegungsprozesse zu beobachten. Eine Differenzierung der Bewegungsprozesse wäre prinzipiell im Komplex **68@7** möglich: In diesem Falle sollten vier  $^1\text{H}$ -Resonanzen für das Gastmolekül zu beobachten sein, die je nach Bewegungsprozeß unterschiedliche Abhängigkeiten ihrer Lage von der Temperatur zeigen werden, wie Abb. 2.85 (S. 138) zeigt. Limitiert wird die Durchführbarkeit dieses Experimentes allein durch die erreichbare spektrale Auflösung und das Signal / Rausch-Verhältnis in den zweidimensionalen Korrelationsexperimenten.

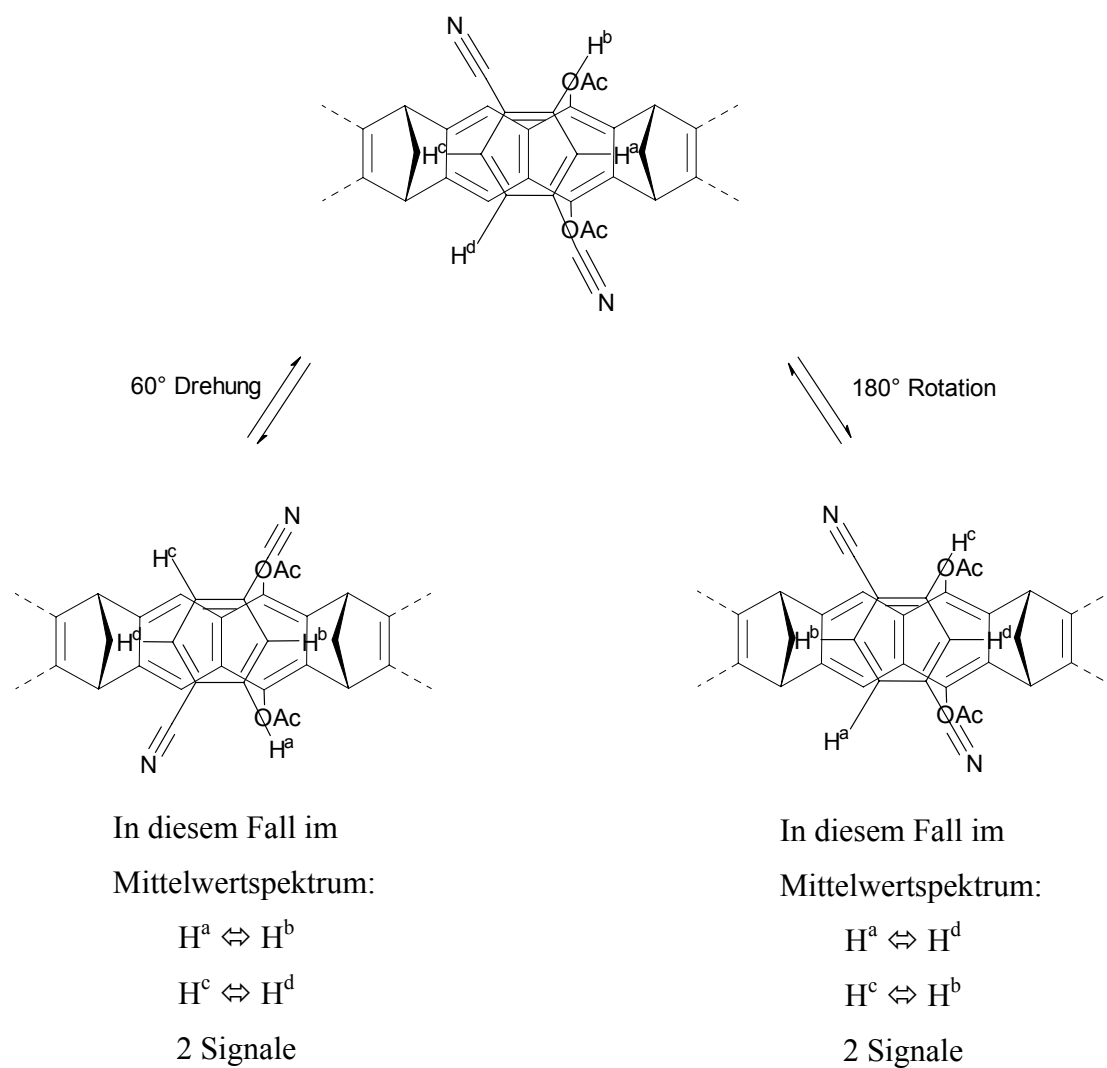


Abb. 2.86: Mögliche Rotationsprozesse von **68** innerhalb der Pinzettenkavität.

Nur wenn beide Prozesse gleichzeitig stattfinden, wird ein Signal gefunden.

### 2.3.3 UV/VIS-spektroskopische Untersuchung des Komplexes von **7** mit Pyridium-*N*-2,6-di-*tert*-butylphenoxid **105**

#### 2.3.3.1 Einleitung

Die spezifische Komplexbildung der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit elektronenarmen, neutralen und kationischen Substraten wurde mit der ausgeprägt negativen, elektrostatischen Potentialoberfläche innerhalb der Pinzettenkavität erklärt. Nun stellt sich die Frage, ob es möglich ist, mit solvatochromen Substraten weitere Informationen zur Beschaffenheit der Pinzettenkavität zu gewinnen.

In der Chemie sind eine Reihe von solvatochromen Verbindungen bekannt, die als Sonden für die Lösungsmittelpolarität verwendet werden können. Dimroth und Reichardt haben das Pentaphenylpyridiniumphenoxid **106** zur Definition der  $E_T$ -Skala benutzt.<sup>[151]</sup> Grundlage ist der solvatochrome Effekt, unter dem man die Verschiebung der Wellenlänge einer Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum einer geeigneten, absorbierenden Substanz versteht, die durch Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen unterschiedlicher Polarität hervorgerufen wird. Bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich das Absorptionsmaximum von **106** zu kürzeren Wellenlängen.

Eine weitere solvatochrome Substanz ist das Kosower Salz, das *N*-Ethylpyridinium-4-carbonsäuremethylesteriodid **91**, mit dem die sogenannte *Z*-Skala definiert ist, die ebenfalls wie die Dimroth-Reichardtsche  $E_T$ -Skala als ein Maß für die Lösungsmittelpolarität dient.

Das Absorptionsmaximum von **91** entspricht dem Anregungszustand von einem ionischen Grundzustand in seinen angeregten neutralen Zustand. Dabei findet ein Ladungstransfer von dem Iodidanion auf den Pyridiniumring statt. Im Grundzustand liegt das Kosower-Salz als Ionenpaar vor, das durch die Polarität der Lösungsmittelmoleküle stärker beeinflusst wird als der angeregte Zustand, bei dem es sich um ein Radikalpaar handelt. Bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird das Energieniveau des Grundzustandes relativ zum angeregten Zustand weiter abgesenkt:

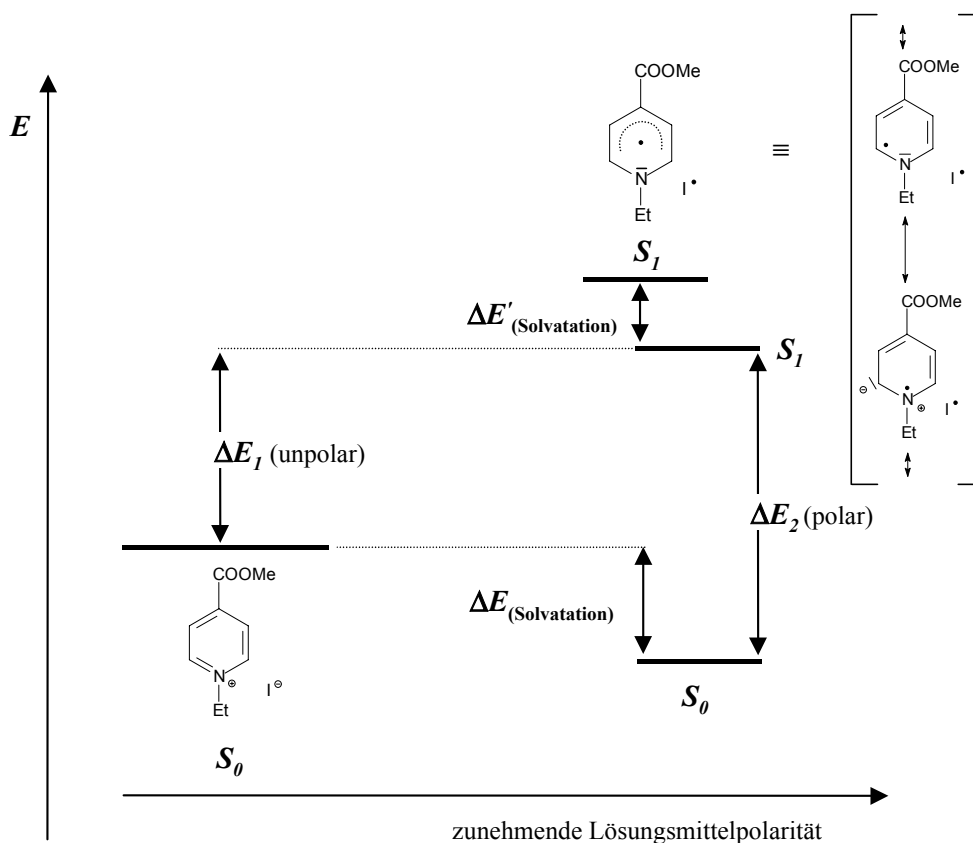


Abb. 2.87: Zustand des Kosower-Salzes **91** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Die molare Übergangszustandsenergie kann für jedes Lösungsmittel berechnet werden.<sup>[152,153]</sup>

$$E_T / (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \cdot N_A = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} \equiv Z \quad \text{Gl. 2.31}$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit,  $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$h$  = Planck'sche Wirkungsquantum,  $h = 1.58 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{s}$

$N_A$  = Avogadro Konstante,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Ein  $Z$ -Wert von 83.6 für Methanol würde bedeuten, daß ein Energieaufwand von 83.6 kcal notwendig wären, um ein Molekül eines Standardfarbstoffs vom Grundzustand in den angeregten Zustand zu bringen. Je stärker der Stabilisierungseffekt des Lösungsmittels auf den ionischen Grundzustand ist, desto höher ist seine Anregungsenergie und damit auch der  $Z$ -Wert. Für das Kosower Salz **91** liegen die Werte zwischen 94.4 kcal in Wasser und 54 kcal in Benzol. In Chloroform ergibt sich für **91** dieser  $Z$ -Wert beim Maximum der Absorption bei einer Wellenlänge von 453 nm:

$$Z = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{Z}{2.859 \cdot 10^{-3}} = \frac{63.2}{2.859} \cdot 10^3$$

$$\lambda_{\max} = 453 \text{ nm} = 453 \cdot 10^{-7} \text{ cm} : \tilde{\nu} = \frac{1}{453} \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} = 22075 \text{ cm}^{-1}$$

$$Z = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot 22075 = 63.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für den Komplex der Naphthalinpinzette **6** mit dem Kosower Salz **91** liegt das Maximum der Absorption in Chloroform bei 425 nm:

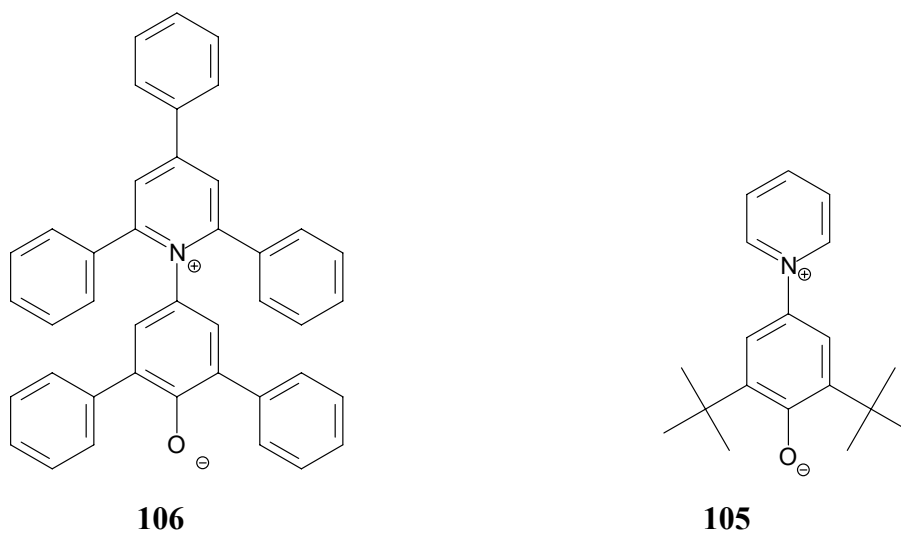
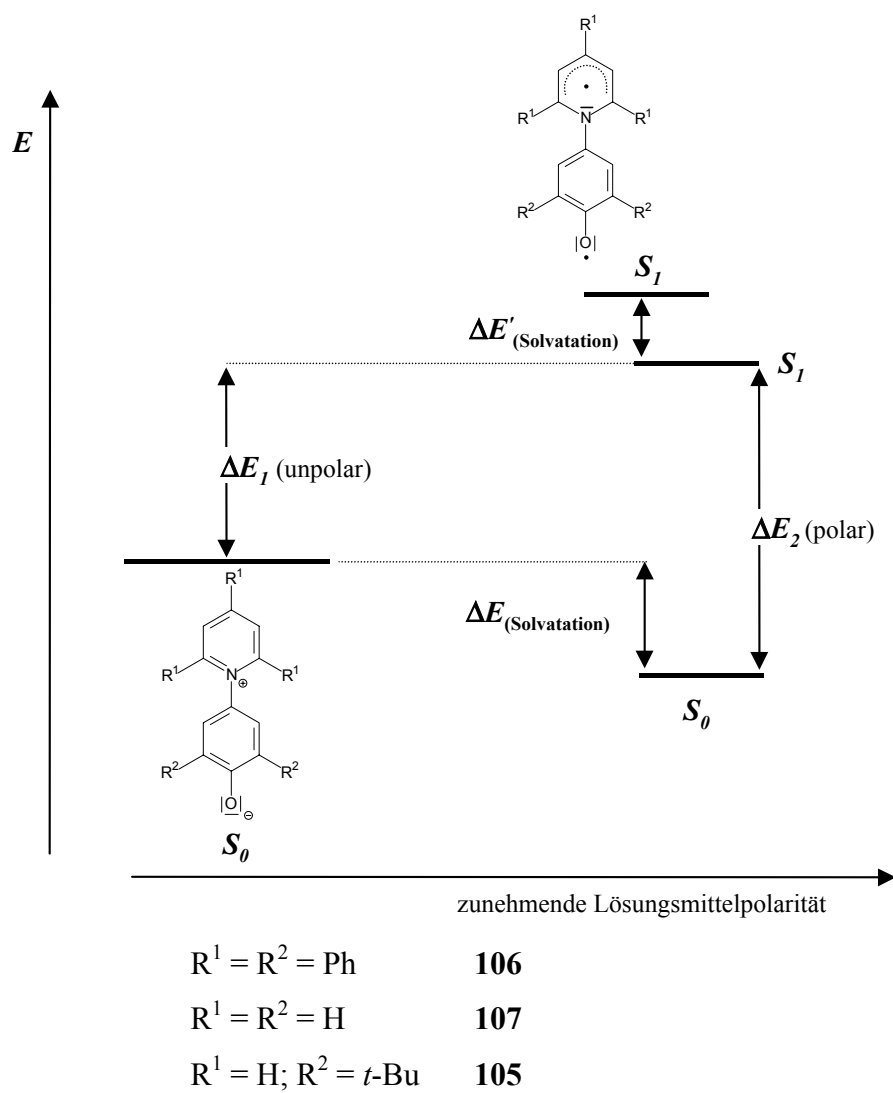
$$\lambda_{\max} = 425 \text{ nm} = 425 \cdot 10^{-7} \text{ cm} : \tilde{\nu} = \frac{1}{425} \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} = 23529 \text{ cm}^{-1}$$

$$Z = 2.859 \cdot 10^{-3} \cdot 23529 = 67.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der für den Komplex gefundene *Z*-Wert liegt zwischen den von *N,N*-Dimethylformamid  $Z = 68.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und *N,N*-Dimethylacetamid  $Z = 66.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ein größer werdender Wert deutet an, daß die Polarität des Lösungsmittels und damit der Stabilisierungseffekt des ionischen Grundzustands zunimmt. Ein polareres Lösungsmittel übt einen ähnlichen Einfluß auf das Kosower Salz **91** aus wie die Anwesenheit der Pinzette **7**.

Ein analoger Effekt erklärt auch die Solvatochromie der Pyridiniumphenoxid-Betaine. Bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird mit Di-*tert*-butyl- bzw. Pentaphenylpyridinium-*N*-phenoxid **105** bzw. **106** eine deutliche Blauverschiebung der CT-Bande beobachtet (negative Solvatochromie)<sup>[154,155]</sup>, der auf intramolekularen Ladungstransfer des Betain-Donors auf das Pyridinakzeptorsystem zurückzuführen ist.

Die Betaine sind bereits kommerziell als Farbstoffe erhältlich, wie z. B. das 4-(2,4,6-Triphenylpyridino)-2,6-diphenylphenolat **106**, das auch unter dem Namen Dimroth oder Reichardt's Farbstoff firmiert.<sup>[155,156]</sup>

Abb. 2.88: Dimroth oder Reichardt's Farbstoff **106**.Abb. 2.89: Zustand der substituierten Betaine **105** - **107** in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität.

Für Verbindungen wie die Betaine **105** - **107** gilt die  $E_T$ -Skala nach Dimroth und Reichardt. In analoger Weise wie der  $Z$ -Wert für das Kosower-Salz **91**, kann für Betaine der  $E_T$ -Wert bestimmt werden. Für die Verbindung **106**, ein Betain, das mit fünf Phenylgruppen substituiert ist, entnimmt man aus der Literatur<sup>[153]</sup> den  $E_T(30)$ -Wert für  $\text{CHCl}_3$  mit  $39.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch Umstellen von Gl. 2.31 erhält man für die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{2.859 \cdot 10^4}{39.1} = 731 \text{ nm}$$

In Methanol liegt das Maximum bei einem aus der Literatur<sup>[153]</sup> entnommenen  $E_T$ -Wert von  $55.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei folgender Wellenlänge :

$$\lambda = \frac{2.859 \cdot 10^4}{55.4} = 516 \text{ nm}$$

Da bedingt durch die Phenylgruppen das Betain **106** sterisch zu groß ist, um in der Pinzettenkavität eingelagert zu werden, wird für die Untersuchungen in dieser Arbeit das Betain **105** gewählt, bei dem der Pyridiniumring unsubstituiert ist.

In Chloroform liegt das Maximum der Absorption für bei einer Wellenlänge von 609 nm bei:

$$E_T = \frac{28590}{609} = 46.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

In Methanol liegt das Maximum der Absorption für das Betain **105** bei einer Wellenlänge von 485 nm bei:

$$E_T = \frac{28590}{485} = 58.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Zwischen den  $E_T$ - und den  $Z$ -Werten gelten die folgenden linearen Korrelationen:<sup>[152]</sup>

$$Z = 13.49 + 1.26 \cdot E_T(30) \quad \text{Gl. 2.32}$$

bzw. für das Betain **105**.<sup>[157]</sup>

$$E_T = 0.756 \cdot E_T(30) + 17.026 \quad \text{Gl. 2.33}$$

$$E_T(30) = \frac{E_T}{0.756} - \frac{17.026}{0.756}$$

$$Z = 13.49 + 1.26 \cdot \left( \frac{E_T}{0.756} - \frac{17.026}{0.756} \right)$$

$$Z = -14.89 - 1.67 \cdot E_T$$

Damit lassen sich die  $Z$ -Werte in  $E_T$ -Werte umrechnen und umgekehrt.

Für Chloroform erhält man aus den Messungen für  $Z_{ber} = 63.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und für Methanol  $Z_{ber} = 83.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Diese berechneten Werte stimmen sehr gut mit den in der Literatur aufgeführten Werte überein ( $62.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Chloroform und  $83.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Methanol)<sup>[152]</sup>.

### 2.3.3.2 Durchführung der Versuche

Verschiedene Mengenverhältnisse Diacetoxypinzette **7** und Pyridium-*N*-2,6-di-*tert*-butylphenoxid **105** wurden in Methanol, Chloroform und einem 1:1 Gemisch aus beiden Lösungsmitteln gelöst, und von den jeweiligen Lösungen wurde ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen.

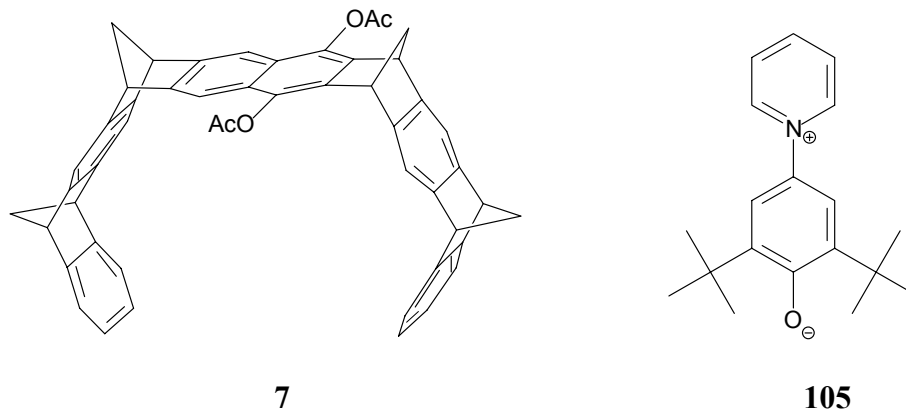


Abb. 2.90: Diacetoxypinzette **7** und Pyridium-*N*-2,6-di-*tert*-butylphenoxid **105**.





Abb. 2.91: Betain **105** und Komplexe der Diacetoxypinzette **7** mit **105** in unterschiedlichen Lösungsmitteln (von links nach rechts: **105** in Chloroform, Komplex **105@7** in Chloroform, **105** in Chloroform : Methanol (1:1), Komplex **105@7** in Chloroform : Methanol (1:1), **105** in Methanol 1:1, Komplex **105@7** in Methanol).

Zunächst wurde das reine Betain untersucht. Deutlich war zu beobachten, daß das Maximum der Absorptionsbande von 609 nm in reinem Chloroform zu 518 nm bei einem 1:1 Gemisch bis hin zu 485 nm in reinem Methanol verschoben wurde (Abb. 2.92):

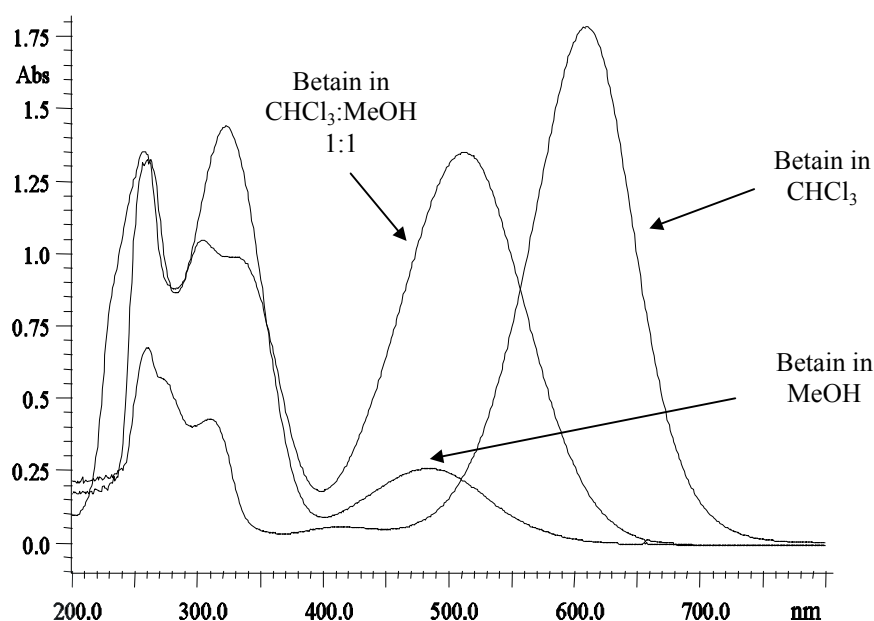


Abb. 2.92: UV-Spektren des Betains **105** in Chloroform, Methanol und in einem 1:1 Gemisch aus beiden Lösungsmitteln.

Tab. 2.26 zeigt, daß neben der negativen Solvatochromie, d. h. die Blauverschiebung der CT-Bande des Betains **105**, sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität auch der molare Extinktionsfaktor  $\epsilon$  verkleinert.

Tab. 2.26: Konzentration des Betains **105** in verschiedenen Lösungsmitteln mit den entsprechenden maximalen Absorptionen  $E_{\max}$  bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  und den berechneten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ .

$[105] / 10^{-4} \text{ M}$	Lösungsmittel	$\lambda / \text{nm}$	$E_{\max}$	$\varepsilon / 10^3 \text{ M}^{-1}$
0.88	Chloroform	615	1.79	20.34
2.65	1 : 1-Gemisch	520	1.35	10.22
2.65	Methanol	485	0.25	1.89

Zu dem in Methanol gelösten **105**, wurde die äquimolare Menge an Pinzette **7** hinzugefügt. Dabei konnte zunächst beobachtet werden, daß die Pinzette in Gegenwart von **105** in Methanol gut löslich war. Ohne **105** ist **7** in polaren Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich. Die zunächst tiefrote Lösung verfärbte sich innerhalb kurzer Zeit nach Zugabe der Pinzette blaßrosa. Das Maximum der CT-Bande verschob sich von 485 nm zu 468 nm. Wurde das Betain **105** in Chloroform gegeben, so verfärbte sich diese Lösung dunkelblau. Nachdem zu dieser Lösung ein Moläquivalent Pinzette **7** hinzugefügt wurde, wurde die Lösung innerhalb kurzer Zeit hellviolett. Das Maximum der CT-Bande wurde von 618 nm zu 589 nm verschoben (siehe auch Abb. 2.91).

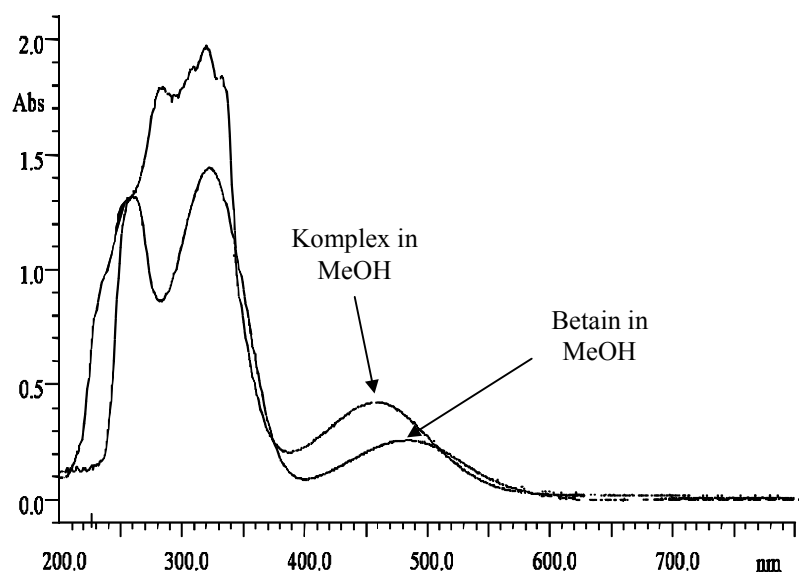


Abb. 2.93: Überlagerte UV-Spektren des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** ( $c = 4.76 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\varepsilon = 3.03 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) mit **105** und reines **105** ( $c = 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\varepsilon = 0.95 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ) in Methanol.

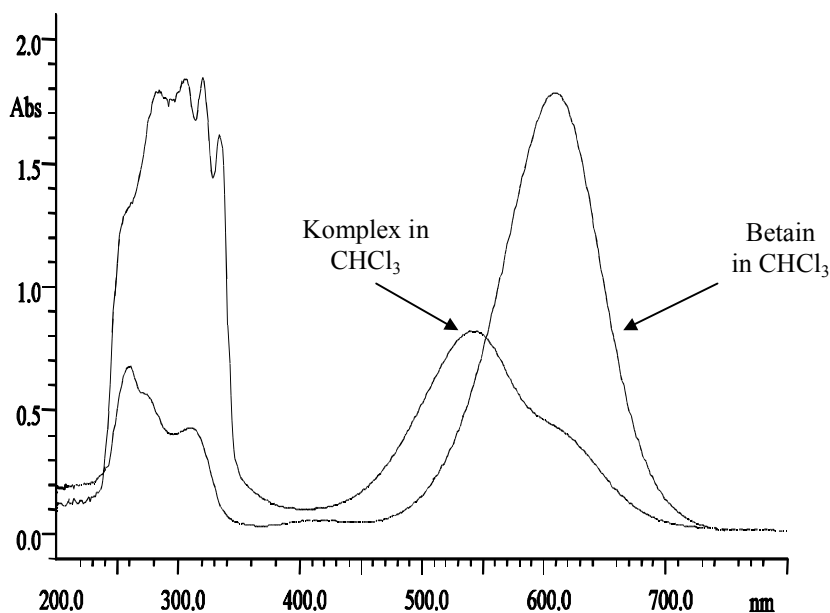


Abb. 2.94: Überlagerte UV-Spektren des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit **105** und reines **105** in Chloroform.

Die Schulter in der Komplex-Absorptionsbande bei 600 nm deutet wahrscheinlich auf freies Betain **105** hin.

Nachdem die Diacetoxypinzette **7** zugegeben worden war, verschob sich in beiden Fällen, aber auch im Lösungsmittelgemisch, das Maximum der Absorptionsbande zu kleineren Wellenlängen. Die Pinzette übte den gleichen Einfluß auf **7** aus, wie die Wahl eines polarereren Lösungsmittels. Das UV/VIS-Spektren der Mischung der Diacetoxypinzette **7** und des Betains **105** in Abb. 2.93 zeigt zwei CT-Banden bei  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  und eine Schulter bei  $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ , die zum einen dem Komplex **105@7** und zum anderen dem freien Betain **105** zugeordnet werden können. Für die nachfolgend anstehenden Messungen, wird zunächst die Assoziationskonstante  $K_a$  der Bildung von **105@7** ermittelt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Titration des Betains **105** mit der Diacetoxypinzette **7** wurde in einem Gemisch aus Chloroform und Methanol im Verhältnis 5:1 bei konstanter Gastkonzentration durchgeführt, da sich der Komplex in reinem Chloroform abscheidet. Die Assoziationskonstante betrug  $K_a = 950 \text{ M}^{-1}$ , und für das Gastprotons bei 7.9 ppm wurde eine maximale Verschiebung des von  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.8 \text{ ppm}$  erhalten. Der Komplex war sehr stark, dies ließ sich auch anhand der Verschiebung der Protonen der Acetatgruppe der Pinzette erkennen.

Das Betain **105** war in Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril und Toluol nur sehr schlecht löslich. In Gegenwart der molekularen Pinzette **7** war **105** löslich. Hier fungierte die Pinzette

**7** als Lösungsvermittler, während in polareren Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, das Betain die Aufgabe des Lösungsvermittlers übernahm.

Um die molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  der Komplex-CT-Bande bestimmen zu können, wurden UV/VIS-Messungen mit unterschiedlichen Pinzettenkonzentrationen **7** durchgeführt. Die Gastkonzentration **105** wurde dabei konstant gehalten. Das Maximum der CT-Banden liegt bei 540 nm, hier wurde die Absorption bestimmt. Die folgende Abbildung zeigt die gemessenen Spektren:

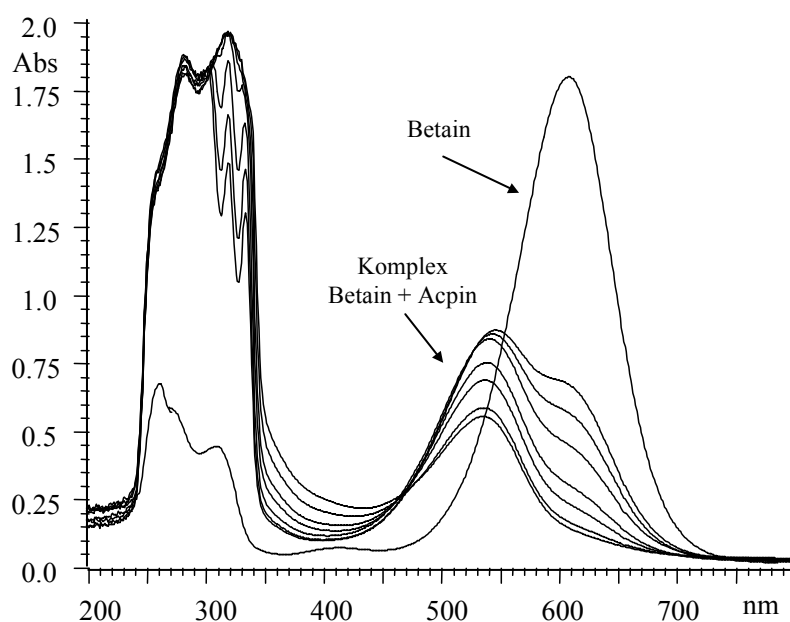


Abb. 2.95: Betain **105** und Komplex der Diacetoxy-pinzette **7** mit **105** bei unterschiedlichen Konzentrationen von **7**.

Die folgende Tabelle enthält die Pinzettenkonzentration mit der zugehörigen Absorption der Komplexbande:

Tab. 2.27: Maximum der Absorptionsbande bei 540 nm des Komplexes von **7** mit **105** bei bestimmter Konzentration der Pinzette und bei konstanter Konzentration ( $c = 8.82 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) an **105** in Chloroform. Aufgeführt sind die Konzentrationen an Komplex und freiem **105**, berechnet nach Gl. 2.15.

$[7] / 10^{-3} \text{ M}$	$[105]_{\text{frei}} / 10^{-4} \text{ M}$	$[105@7] / 10^{-4} \text{ M}$	$E_{540 \text{ nm}}$
0.571	0.582	0.299	0.845
0.713	0.536	0.346	0.838
0.951	0.473	0.409	0.825
1.437	0.382	0.500	0.739
1.902	0.320	0.562	0.673
2.853	0.241	0.640	0.571
3.805	0.193	0.688	0.539

Überraschend ist, daß die Absorption ( $E_{540\text{nm}}$ ) der Bande die dem Komplex **105@7** zugeordnet wird, mit zunehmender Komplexkonzentration abnimmt. Aus den in Tab. 2.27 aufgeführten Konzentrationen des Komplexes **105@7** sowie den zugehörigen  $E_{540\text{nm}}$ -Absorptionen lassen sich mit Hilfe von Gl. 2.34 und Gl. 2.35 die molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_1$  des Komplexes **105@7** und  $\varepsilon_2$  des freien Betains **105** bei 540 nm zu  $1.25 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  und für den Komplex zu  $4.77 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  berechnen.

Der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_l$  für das freie Betain wird nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnet:

$$E = \varepsilon_1 \cdot c \cdot d \text{ mit } d = 1 \text{ cm}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{E}{c} = \frac{0.572}{0.882 \cdot 10^{-4}} = \frac{5.72 \cdot 10^3}{0.882} = 6.49 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

Der für das freie Betain **105** bestimmte Wert  $6.49 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  ist im Vergleich zu dem berechneten Wert aus dem Gemisch-Spektrum etwas größer. Allerdings ist die Bestimmung des Wertes sehr ungenau, da die Absorptionsbande im steilen Anstieg liegt.

$$E = E_{540\text{nm}} = 0.75 = \varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 \quad \text{Gl. 2.34}$$

$$\frac{E}{c_2} = \varepsilon_1 \cdot \frac{c_1}{c_2} + \varepsilon_2 \quad \text{Gl. 2.35}$$

Entsprechend, mit dem Bezug auf das freie Betain **105**, können für die Komplexe die Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Für eine eingesetzte Pinzettenkonzentration von  $0.571 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  erhält man folgenden Wert für  $\varepsilon_2$ :

$$E_1 = x \cdot c_{11} + y \cdot c_{21}, \text{ wobei } x \equiv \varepsilon_1 \text{ und } y \equiv \varepsilon_2 \quad x = \frac{E_1 - y \cdot c_{21}}{c_{11}}$$

$$E_2 = x \cdot c_{12} + y \cdot c_{22}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{E - \varepsilon_1 \cdot c_1}{c_2} = \frac{0.845 - (6.49 \cdot 10^3 \cdot 0.582 \cdot 10^{-4})}{0.299} \cdot 10^4 = \frac{0.467}{0.299 \cdot 10^{-4}} = 1.56 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

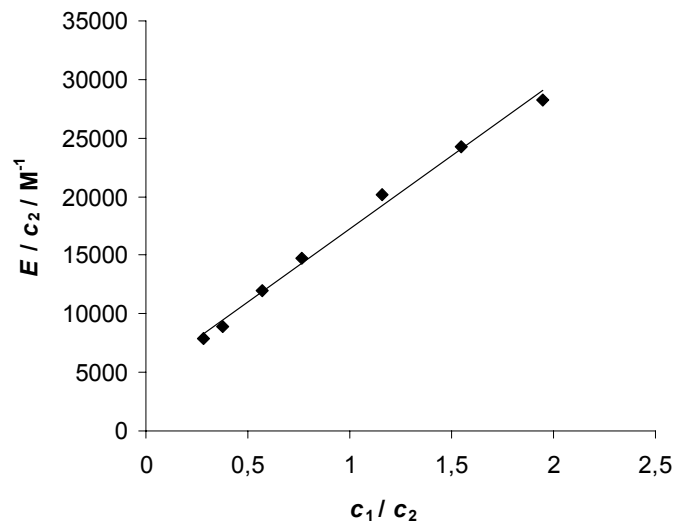


Abb. 2.96: Auftragung von  $E / c_2$  gegen  $c_1 / c_2$ , ( $c_1$  ist die Konzentration des freien Betains **105** und  $c_2$  die des Komplexes **105@7**) zur graphischen Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ( $y = 1.25 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot x + 4.77 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ).

Aus der Steigung erhält man  $\varepsilon_1$ , den Extinktionskoeffizienten des freien Betains **105** und aus dem Ordinatenabschnitt  $\varepsilon_2$ , den Extinktionskoeffizienten des Komplexes **105@7**.

### 2.3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Berechnungen der elektrostatischen Potentialoberflächen (*EPS*) auf AM1 und DFT Niveau zeigen, daß das Betain **105** aufgrund der positiven *EPS* am Pyridiniumring sehr gut in der Kavität der Pinzette **7** eingelagert werden kann (siehe Abb. 2.97). Die DFT-Rechnung verdeutlicht gegenüber der AM1-Rechnung, daß die Delokalisierung der Elektronen über das gesamte Molekül erfolgt.

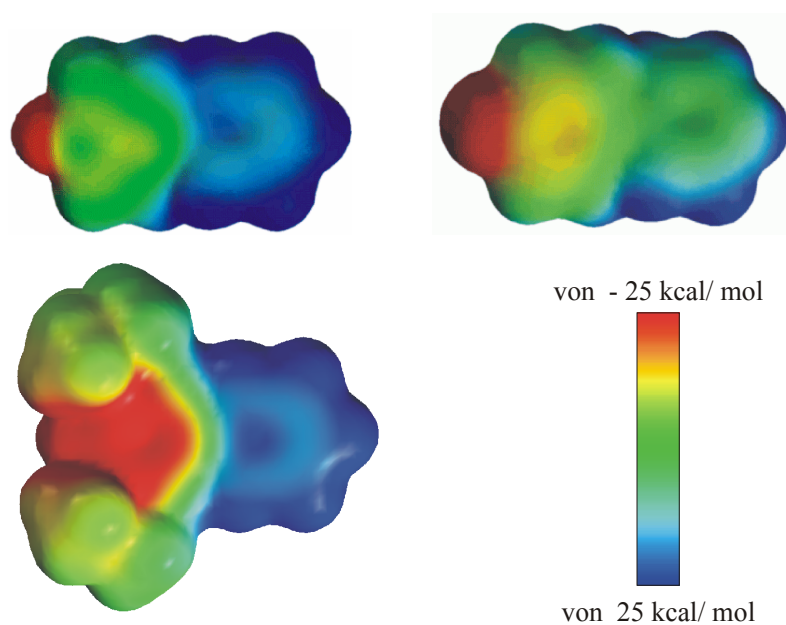


Abb. 2.97: Elektrostatische Potentialoberfläche des Betains nach AM1- (links) sowohl für **107** als auch für **105** und DFT-Rechnung für **105** (rechts).

Auch das *EPS* des *N*-Phenylpyridinium Kations **108** wurde berechnet, um einen weiteren Vergleich zu haben, ob die Elektronenverteilung in einem Zwittermolekül für die Komplexierung innerhalb der molekularen Pinzette günstiger ist:

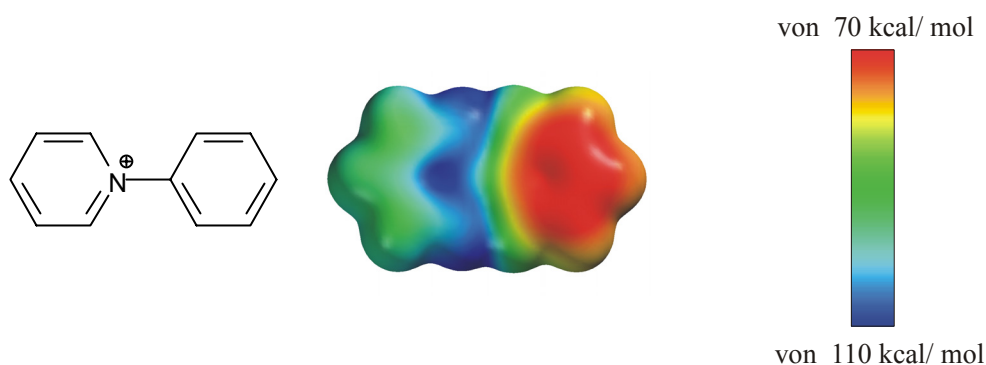


Abb. 2.98: Elektrostatische Potentialoberfläche des *N*-Phenylpyridinium Kations **108**.

Im Vergleich zum *N*-Phenylpyridinium Kation **108** Abb. 2.98 kommt es beim Betain **105** nach den DFT-Rechnungen zu einem signifikanten Ladungsausgleich, so daß sicherlich das *N*-Phenylpyridinium Kation **108** einen stabileren Komplex mit der Pinzette **7** bilden sollte als mit dem Betain **105**.

Die bei Anwesenheit der Pinzette **7** beobachtete Blauverschiebung der CT-Bande des Betains **105** ist vergleichbar mit der durch **7** verursachten Blauverschiebung des Kosower Salzes **91**. In Gegenwart des Betains **105** kann diese Verschiebung nicht durch die Änderung des Abstandes der Ladungsträger im Komplex bewirkt werden, wie sie eingangs als Erklärungsmöglichkeit für den Effekt der Pinzette **7** auf die CT-Bande des Kosower Salzes **91** diskutiert wurde. Offensichtlich übt die Pinzette **7** einen ähnlichen Effekt auf das UV/VIS-Spektrum von solvatochromen Verbindungen aus wie die Polarität von Lösungsmitteln. Dabei wird sicherlich der polare Grundzustand des Salzes bzw. Betains durch Komplexbildung stabilisiert, während der angeregte Zustand keine nennenswerten bindenden Wechselwirkungen mit der Pinzette **7** eingeht.



### 2.3.4 UV/VIS-spektroskopische Untersuchung des Komplexes von **7** mit Tetracyanethylen **109** und Tetracyanbenzol **70**

Im vorangegangenen Kapitel wurde beschrieben, daß die Diacetoxybinzette **7** mit Pyridium-*N*-2,6-di-*tert*-butylphenoxid **105** eine CT-Bande im sichtbaren Bereich aufweist, wobei das Maximum der Bande vom Lösungsmittel abhängig ist. Burkert hat bereits festgestellt, daß die molekulare Pinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Chloroform einen intensiv gelb gefärbten Komplex bildet, die durch einen charge-transfer mit einem Maximum bei  $\lambda = 422$  nm im UV/VIS-Spektralbereich hervorgerufen wird.<sup>[81]</sup>

Hier sollte untersucht werden, bei welcher Wellenlänge das Maximum des Komplexes **70@7** liegt. In der folgenden Abbildung sind die UV/VIS-Spektren der Einzelsubstanzen 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**, der Diacetoxybinzette **7** und des Komplexes **70@7** in Chloroform dargestellt:

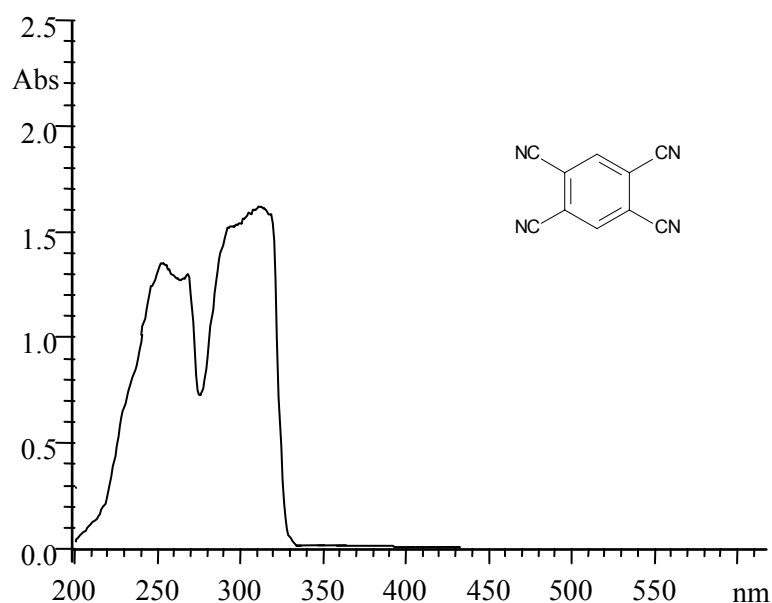


Abb. 2.99: UV/VIS-Spektrum von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Chloroform.

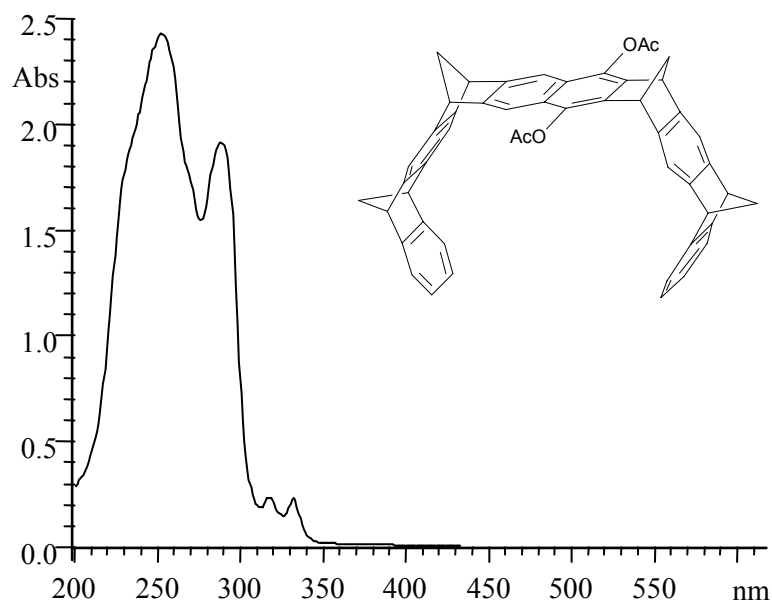


Abb. 2.100: UV/VIS-Spektrum der Diacetoxypinzette **7** in Chloroform.

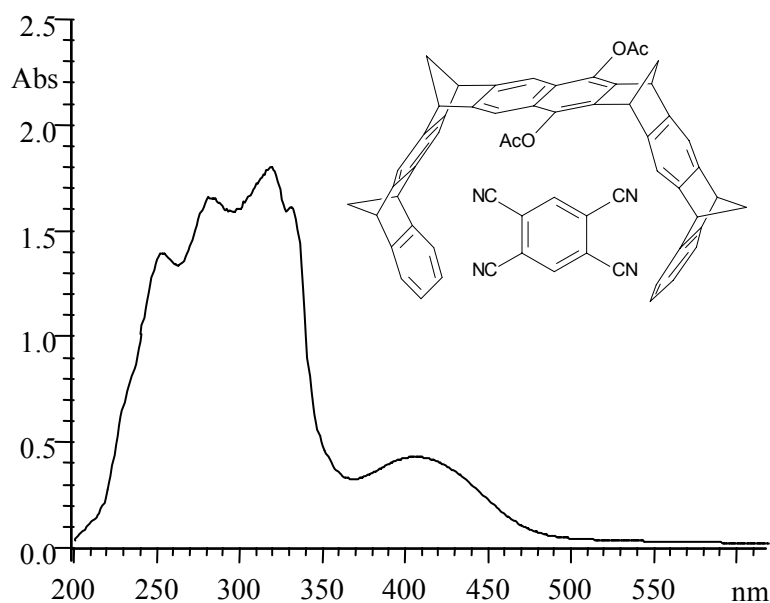
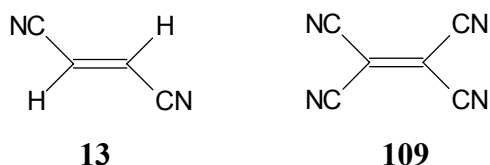


Abb. 2.101: UV/VIS-Spektrum des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Chloroform.

Das Maximum der Absorptionsbande lag hier bei 405 nm, während es mit der Naphthalinpinzette **6** als Wirt bei 422 nm lag. Die Lösungen der Einzelsubstanzen waren in Chloroform farblos, während sie sich, nachdem sie miteinander vermischt wurden, tiefgelb färbten.

Neben der bereits untersuchten aromatischen Verbindung mit vier Cyangruppen, sollte auch eine aliphatische Verbindung UV/VIS-spektroskopisch vermessen werden. Tetracyanethylen

**109** verfügt über kein Wasserstoffatom, so daß die Methode, den Komplex UV/VIS-spektroskopisch nachzuweisen, sich geradezu anbietet. Die Komplexbildung der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** wurde bereits mit einer dem **109** ähnlichen Verbindung, dem Fumarsäuredinitril **13**, das über zwei Cyangruppen in *trans*-Stellung verfügt,  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. **13** wurde schwach assoziiert ( $K_a = 20 \text{ M}^{-1}$ ) (siehe 2.2.3.1, S. 51).



In der folgenden Abbildung sind die überlagerten UV/VIS-Spektren der Einzelsubstanzen **109** und **7** und die des Komplexes abgebildet:

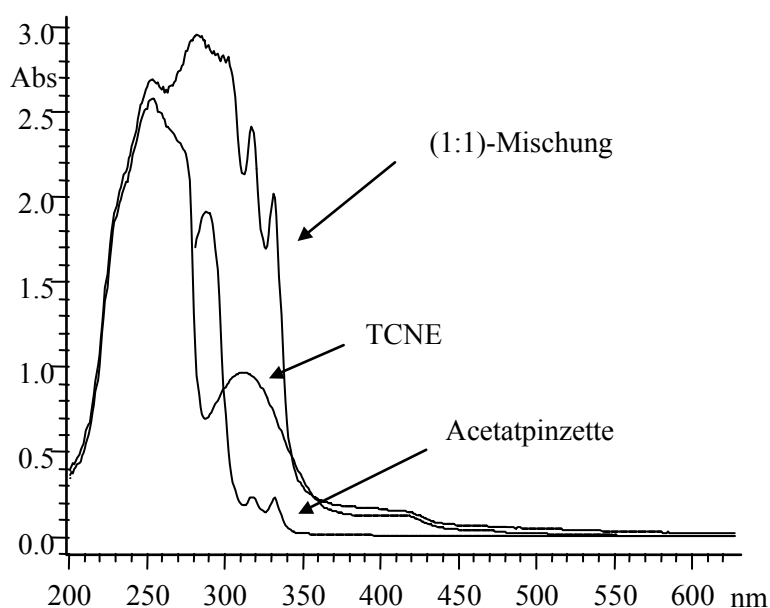


Abb. 2.102: Überlagerte UV-Spektren des Komplexes von **7** mit **109**, jeweils im Vergleich zu den Einzelsubstanzen.

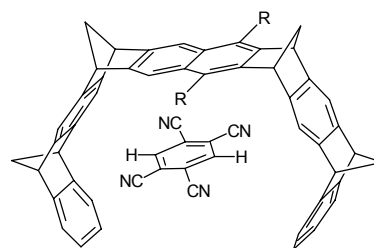
Nach dem Mischen der Diacetoxypinzette **7** mit Tetracyanethylen **109** im Verhältnis 1:1 in Chloroform konnte keine Verfärbung der Lösung im sichtbaren Bereich festgestellt werden. Diese Beobachtung wird durch das UV/VIS-Spektrum bestätigt.

## 2.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Wie Tab. 2.28 zeigt, ist das Absorptionsmaximum der CT-Bande des Komplexes zwischen 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und der Naphthalinpinzetten abhängig von den Substituenten an der zentralen Spacereinheit. So beobachtet man eine Rot-Verschiebung dieser Bande von 405 nach 478 nm, wenn anstelle der Diacetoxypinzette **7** die Dimethoxypinzette **63** untersucht wird. Offensichtlich wird hier der durch charge transfer elektronisch angeregte Zustand des Komplexes durch die Methoxyfunktion erwartungsgemäß stabilisiert, während die Acetoxfunktionen keinen bzw. sogar geringfügig destabilisierenden Einfluß auf diesen Zustand im Vergleich zum Kohlenwasserstoff **70@7** ausüben. Der Vergleich der Gibbs-Aktivierungsenthalpie der Dissoziation dieser drei Komplexe (Tab. 2.28) zeigt, daß die Substituenten dagegen keinen nennenswerten Einfluß auf die kinetische Stabilität der Grundzustände besitzen, so daß das in Abb. 2.103 gezeigte  $\Delta E_{CT}$  des Grundzustandes sehr gering sein muß.

Tab. 2.28: Absorptionsmaxima der Komplexe der molekularen Pinzetten **6**, **7** und **63** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**.

R		Farbe des Komplexes	$\lambda_{CT} /$ nm	$\Delta G^\ddagger /$ kcal · mol <sup>-1</sup>
H	<b>6</b>	gelb	420	16.7
OAc	<b>7</b>	gelb	405	16.2
OMe	<b>63</b>	rot	478	15.9



In der folgenden Abbildung ist das Energieniveauschema für die Komplexe **70@6** und **70@63** dargestellt:

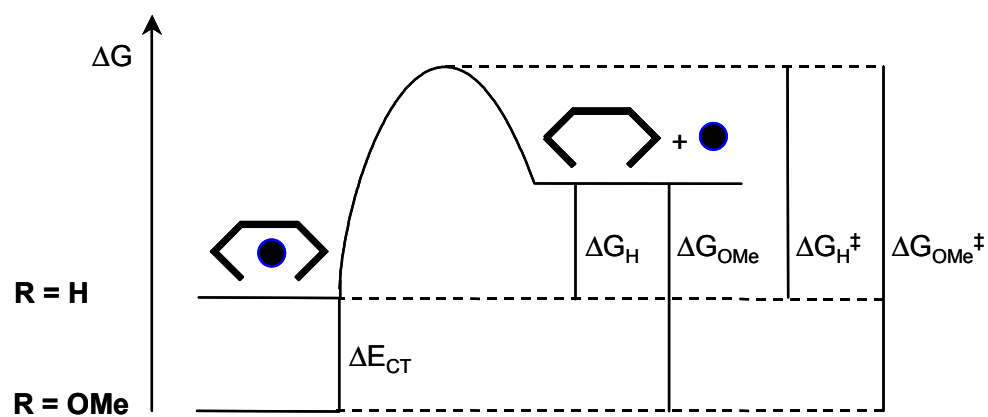


Abb. 2.103: Energieschema der CT-Bande der Komplexe **70@6** und **70@63**.

## 2.4 Katalyse

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Komplexierungsverhalten der molekularen Pinzetten untersucht. Die Naphthalinpinzette **6** und die Diacetoxypinzette **7** besitzen die Fähigkeit, kleinere Moleküle, die über passende, geometrische und elektronische Eigenschaften verfügen, zu assoziieren. Im Folgenden soll geklärt werden, welchen Einfluß die molekularen Pinzetten auf Reaktionen ausüben. Dabei wird von der Hypothese ausgegangen, daß Übergangszustände infolge von Bindungsbildung und Dissoziation stärker polarisiert sein sollten als Grundzustände, so daß sie unter Umständen sogar stärker durch die Pinzetten gebunden werden sollten als die Grundzustände. Diese stärkere Bindung sollte zu einer Stabilisierung der Übergangszustände und damit zu einer Reaktionsbeschleunigung führen. Wie schon zur Erklärung der selektiven Komplexierung von elektronenarmen, neutralen und kationischen Substraten durch molekulare Pinzetten (siehe auch Kapitel 2.2.3.1, S. 51) angeführt, besitzen die molekularen Pinzetten innerhalb der Kavität eine ungewöhnlich negative, elektrostatische Potentialoberfläche, die komplementär zu den positiven Potentialen der zur Komplexbildung befähigten Substrate ist, so daß die bindenden Substrat-Rezeptor-Wechselwirkungen hauptsächlich elektrostatischer Natur sind.

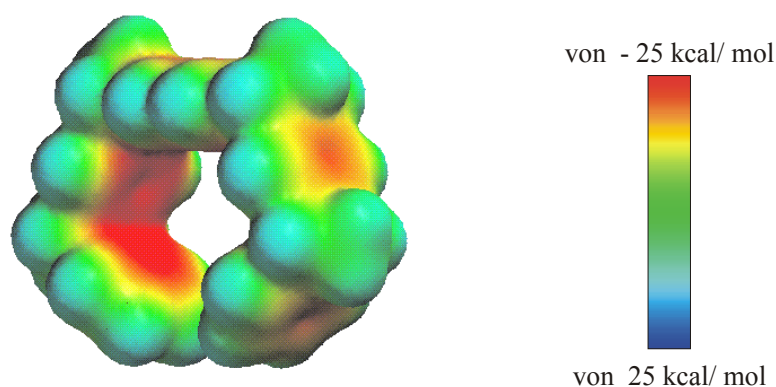


Abb. 2.104: Elektrostatische Potentialoberflächen (*EPS* = *E*lectro *P*otential *S*urface) der Naphthalinpinzette **6**.

Nun stellt sich die Frage: Üben die Pinzetten einen ähnlichen Effekt auf die Übergangszustände aus, die eine positive, elektrostatische Polarisierung besitzen?

Als erstes Beispiel wurde die elektrostatische Potentialoberfläche (*EPS*) von Grund- und Übergangszustand der Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60** berechnet.

2.4.1 Berechnungen zur Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60**

Nachdem bereits gezeigt werden konnte, daß 1,4-Dicyanbenzol **68** von den Pinzetten assoziiert wird<sup>[81]</sup> ( $K_a = 110 \text{ M}^{-1}$  in  $\text{CDCl}_3$ ), wurde ein System gewählt, das ähnliche geometrische und elektronische Eigenschaften aufweist. Am Beispiel der Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60** zeigten molekülmechanische bzw. semiempirische Berechnungen, daß die entsprechenden Voraussetzungen erfüllt sind, so daß die Reaktion in der Kavität der Pinzette beschleunigt werden sollte.

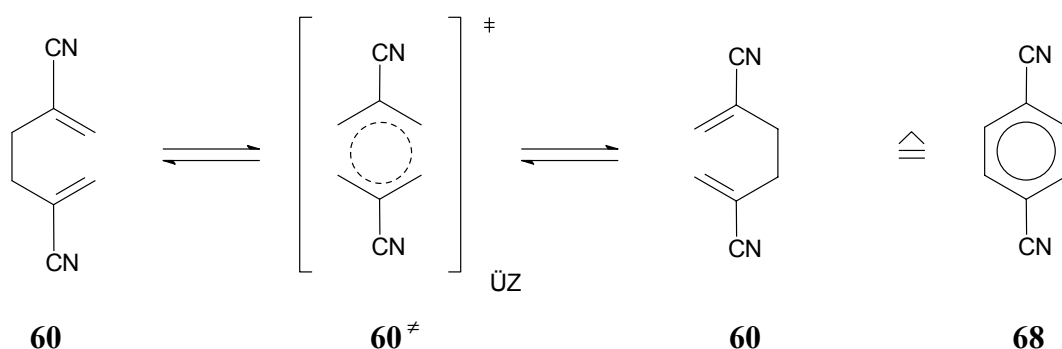


Abb. 2.105: Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60**.

Die elektrostatischen Potentialoberflächen (*EPS*) von Grund- und Übergangszustand dieser Reaktion wurden mit der semiempirischen AM1-Methode berechnet. In der folgenden Abbildung werden die elektrostatischen Potentialoberflächen der Übergangszustände der Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60**<sup>‡</sup> mit dem Übergangszustand der entarteten Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien **110**<sup>‡</sup> und mit 1,4-Dicyanbenzol **68** verglichen.

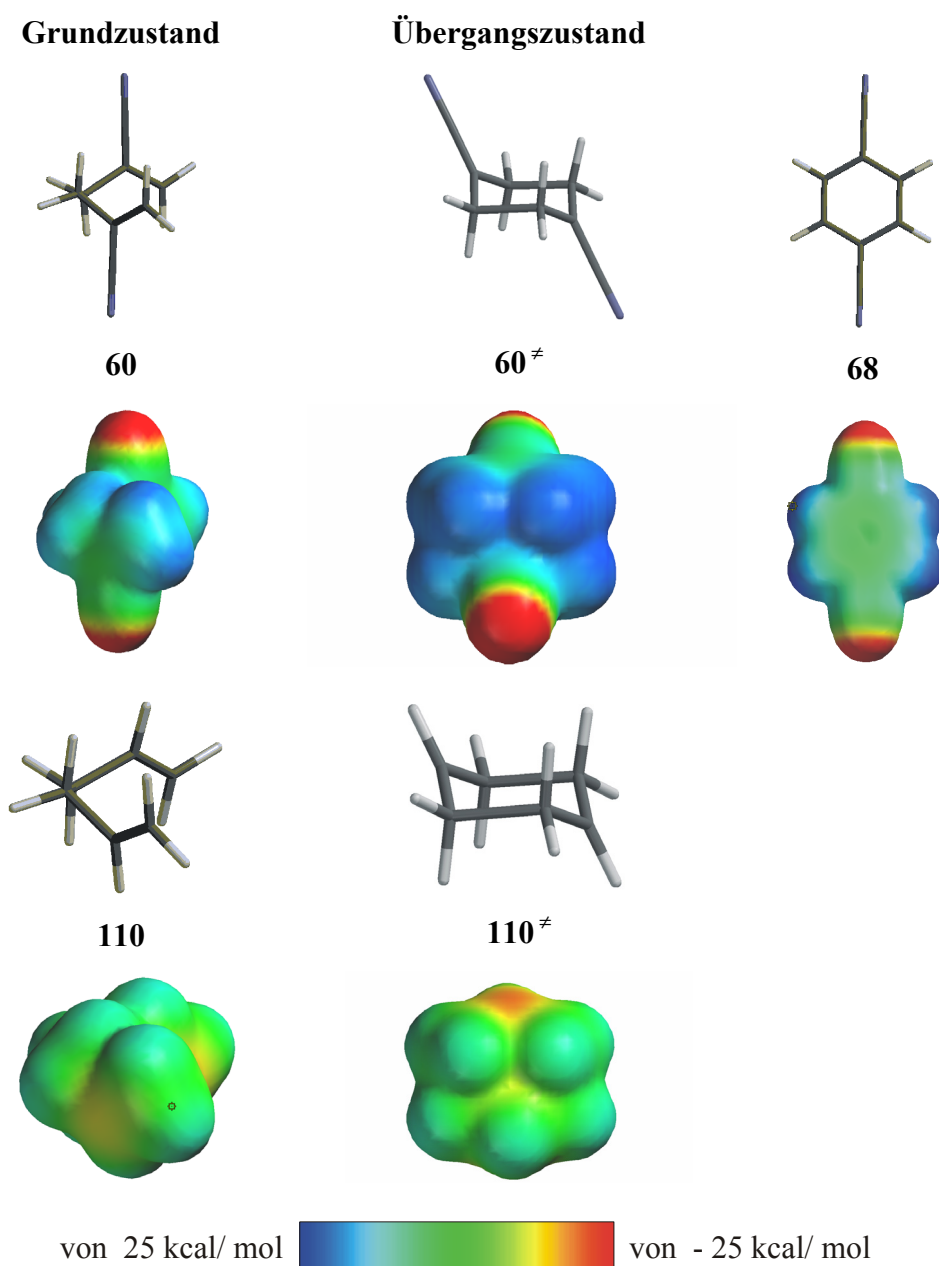


Abb. 2.106: Mit AM1 optimierte Geometrien und elektrostatische Potentialoberflächen von 1,4-Dicyanbenzol **68** und des Grundzustandes sowie des Übergangszustandes der Cope-Umlagerung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60** und 1,5-Hexadien **110**.

Der pericyclische Übergangszustand **60<sup>‡</sup>** besitzt ein dem 1,4-Dicyanbenzol **68** vergleichbar positives Potential und sollte daher von der Pinzette ähnlich gut komplexiert werden, ohne daß sich das Pinzettengerüst weit verzerren müßte, während der Übergangszustand **110<sup>‡</sup>** der Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadien nur wenig positiv polarisiert ist, so daß für diese Reaktion kein großer Einfluß der Pinzette auf die Übergangszustandsstabilität und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.



Außerdem wurden mit Hilfe der Kraftfeld-Methode (MACROMODEL, AMBER\*) die Komplexe bestehend aus der Pinzette **6** und dem Übergangszustand **60**<sup>‡</sup> berechnet. Die Kraftfeldrechnungen zeigten, daß sich das Pinzettengerüst bei der Komplexierung des Übergangszustandes **60**<sup>‡</sup> nicht nennenswert verzerren müßte.

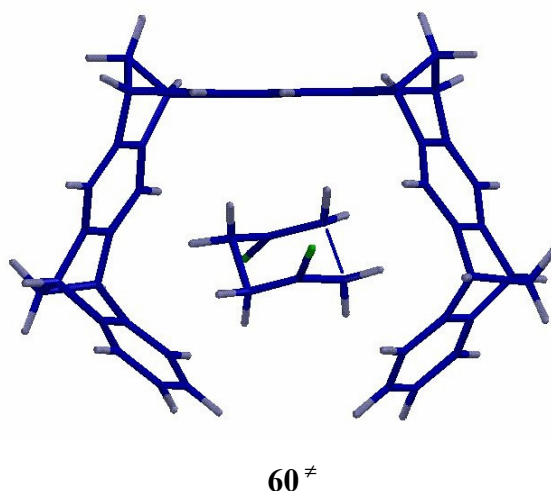


Abb. 2.107: Mit AMBER\*<sup>[158]</sup> optimierte Geometrie des mit **6** komplexierten Übergangszustandes **60**<sup>‡</sup> der Cope-Umlagerung.

Um die Reaktion mittels NMR-Spektroskopie kinetisch verfolgen zu können, sollte ein <sup>13</sup>C-markiertes Edukt eingesetzt werden. Die Darstellung dieses Edukts schlug fehl, da die für die <sup>13</sup>C-Markierung notwendige Wittig-Reaktion von 2,5-Dicyan-1,5-diketon **61** mit <sup>13</sup>C-markiertem PPh<sub>3</sub>=<sup>13</sup>CH<sub>2</sub> schon mit dem unmarkiertem Ylid nur zu Polymerisationsprodukten führte. (siehe Kapitel 2.1.2, S. 21).

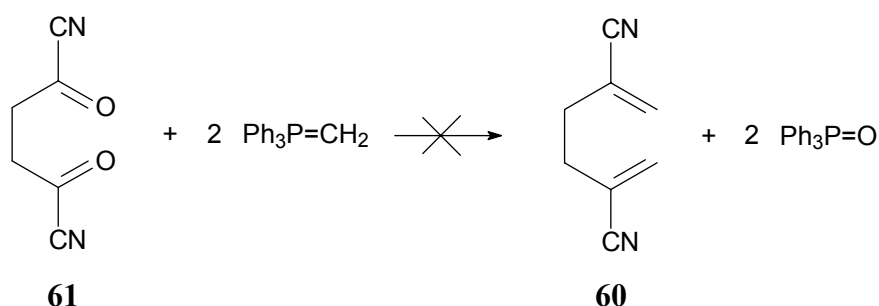


Abb. 2.108: Versuch der Darstellung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60**.

Unabhängige Untersuchungen zur Cope-Umlagerung von **60** zeigten, daß **60** extrem empfindlich gegenüber Basen ist und in einer reversiblen Reaktion unter

Doppelbindungsverschiebung abreagiert, so daß die Untersuchung der Cope-Umlagerung von **60** experimentell schwierig ist.<sup>[100]</sup> Daher wurden keine weiteren Versuche unternommen, den Einfluß der Pinzetten **6** und **7** auf die Cope-Umlagerung von **60** und einem seiner markierten Derivate zu untersuchen.

## 2.4.2 *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12**

### 2.4.2.1 Allgemeines

Die notwendige Voraussetzung für die zu untersuchende Reaktion war, daß das Edukt auf einfache Art und Weise erhalten werden konnte. Außerdem sollte es von den molekularen Pinzetten **6** und **7** komplexiert werden, damit die Reaktion wie bei einem Enzym aus dem Rezeptor-Substrat-Komplex erfolgen kann. Die Änderung der Edukt- und Produktkonzentration sollte im Verlauf der Reaktion <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden können. Des weiteren sollte die Reaktion ohne Pinzette der Einfachheit halber nach dem kinetischen Modell 1. Ordnung auswertbar sein.

Die Wahl fiel auf die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** aus Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14**, da dessen Kinetik dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung folgt. Die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** zu Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen näher untersucht. Dabei stand jedoch nicht die Katalyse der Reaktion im Vordergrund, sondern der Einfluß verschiedener Substituenten am Furan auf die Reaktion.<sup>[94]</sup>

Zunächst wurden die elektrostatischen Potentialoberflächen des Edukts und des Übergangszustandes mit der AM1-Methode berechnet.

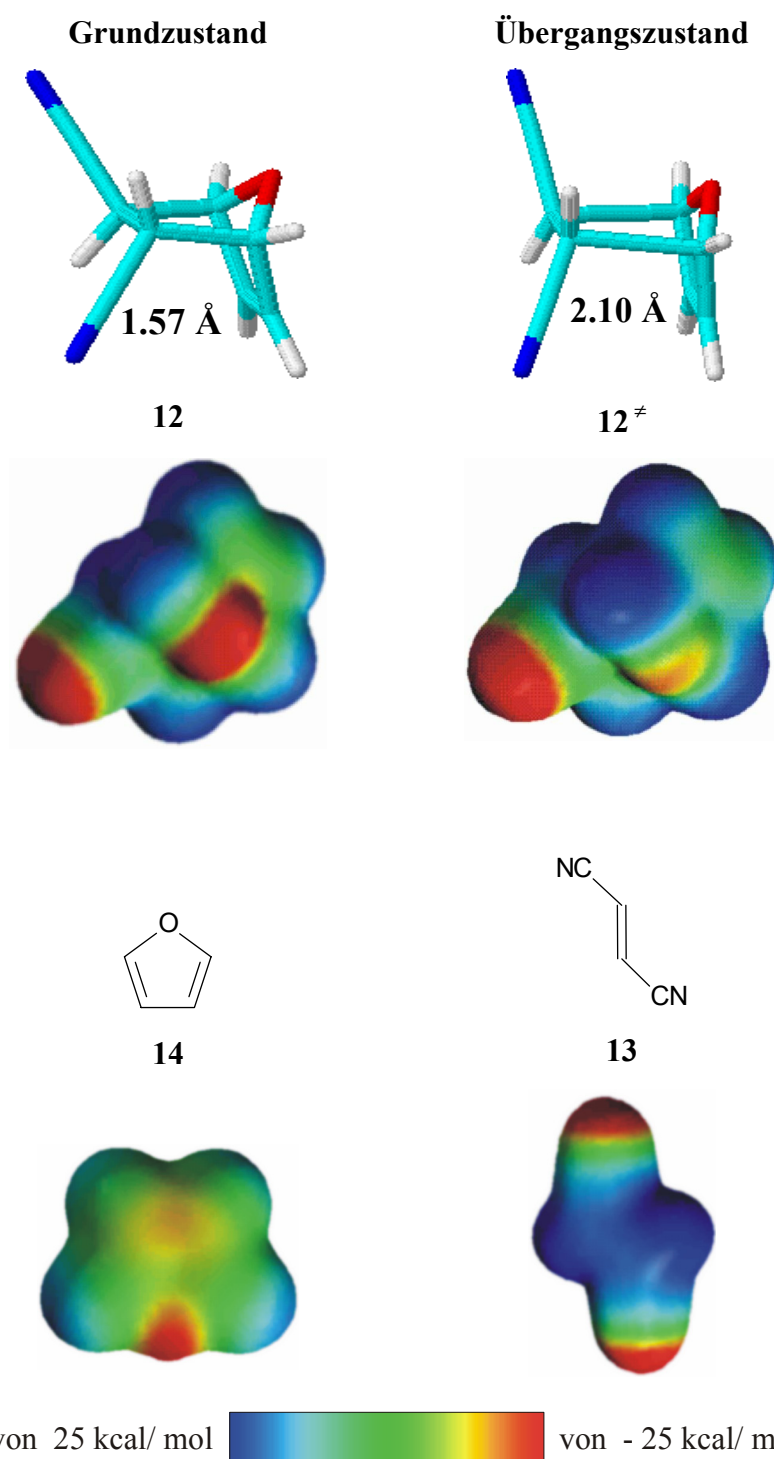


Abb. 2.109: Mit AM1 optimierte Geometrien und elektrostatische Potentialoberflächen (*EPS*) des Grundzustandes und Übergangszustandes der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12** und *EPS* der Produkte Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14**.

Der Übergangszustand der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion ist stärker positiv polarisiert als das Edukt **12**. Aufgrund der besseren Polarisierung im Übergangszustand sollten die repulsiven

Wechselwirkungen der elektronenreichen Kavität mit dem Sauerstoffatom deutlich schwächer als im Grundzustand sein.

Auch von den Produkten wurden die elektrostatischen Potentialoberflächen berechnet, um auf diesem Weg feststellen zu können, ob eines oder beide Produkte eventuell besser assoziiert werden als das Edukt. Zu erwarten ist, daß aufgrund der negativ polarisierten Oberfläche von den Produkten lediglich Fumarsäuredinitril **13**, aber auch das Edukt **12** assoziiert wird. Diese Vermutung bestätigte sich durch Bestimmung der Assoziationskonstanten  $K_a$  (siehe Kapitel 2.4.2.6, S. 186).

Neben der Elektronenverteilung im Addukt **12** ist auch die Geometrie von entscheidender Bedeutung. Rechnungen mit der AM1-Methode haben gezeigt, daß sich die brechenden C-Bindungen des Cycloaddukts **12** auf dem Weg zum Übergangszustand um 0.53 Å aufweiten, worauf auch die bessere Polarisierung zurückzuführen ist.

Die Kraftfeldrechnung (Abb. 2.110) zeigt, daß Edukt und Übergangszustand in der Kavität ausreichend Platz finden sollten, ohne daß sich das Pinzettengerüst dafür signifikant aufweiten müßte:

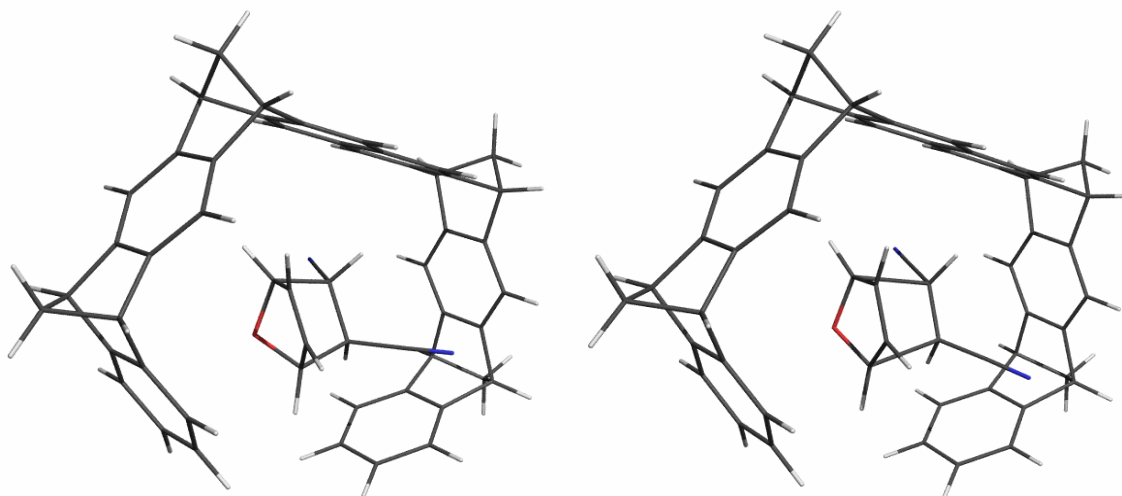


Abb. 2.110: Durch Kraftfeldrechnungen (AMBER\*<sup>[158]</sup>) optimierte Geometrie des mit **6** komplexierten Cycloaddukts **12** (links) und des Übergangszustandes der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12**<sup>‡</sup> (rechts).

## 2.4.2.2 Synthese

Das Cycloaddukt **12** läßt sich aus Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** durch eine druckinduzierte Diels-Alder-Reaktion in quantitativer Ausbeute herstellen (siehe auch Kapitel 2.1.2, S. 21 ff).

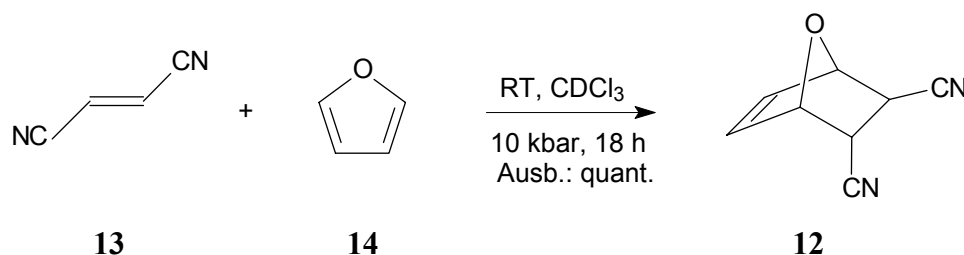


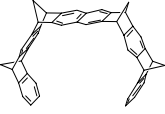
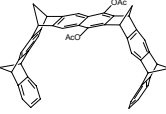
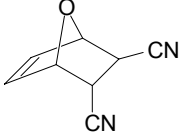
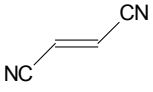

Abb. 2.111: Synthese von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12** aus Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14**.

## 2.4.2.3 Assoziationskonstanten

Zur Beurteilung des Effekts der molekularen Pinzetten **6** und **7** auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind die Assoziationskonstanten  $K_a$  der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit den an der Reaktion teilnehmenden Molekülen von Interesse, die mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titration erhalten wurden (siehe 2.2.3.1, S. 51). Bei enzymkatalysierten Reaktionen spielt die Erkennung der Substrate sowie die Komplexierung der Produkte durch das Enzym eine wichtige Rolle. Das vorgelagerte Gleichgewicht der Substratkomplexierung hat einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Eine unerwünschte, starke Produktkomplexierung kann zur Produktinhibierung der Enzymreaktion führen.

Folgende Assoziationskonstanten sind für die Komplexbildung der Naphthalin- **6** und der Diacetoxypinzette **7** sowie den an der Reaktion beteiligten Verbindungen **12**, **13** und **14** ermittelt worden:

Tab. 2.29: Assoziationskonstanten  $K_a$  der Gäste durch **6** bzw. **7** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $21^\circ\text{C}$  (k. K. = keine Komplexbildung).

Gast	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_a / \text{M}^{-1}$
		
	<b>6</b>	<b>7</b>
	$4 \pm 2$	$8 \pm 2$
<b>12</b>		
	$30 \pm 2$	$20 \pm 2$
<b>13</b>		
	k. K.	k. K.
<b>14</b>		

Die in Tab. 2.29 aufgeführten  $K_a$ -Werte zeigen, daß sowohl das Cycloaddukt **12** als auch Fumarsäuredinitril **13**, eines der beiden Produkte der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12**, relativ schwache Komplexe mit den Pinzetten **7** und **6** bilden. Zwischen Furan **14** und **6** bzw. **7** läßt sich keine Komplexbildung nachweisen.

#### 2.4.2.4 Kinetik der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12**

Die Reaktionsgeschwindigkeit der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** wurde sowohl mit als auch ohne Zusatz der molekularen Pinzetten **6** bzw. **7** ermittelt, um festzustellen, welchen Einfluß die Pinzetten auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Um den katalytischen Effekt eindeutig auf die Kavität der Pinzetten zurückzuführen, wurde außerdem ein Kontrollversuch mit dem Diacetatspacer **26** durchgeführt.

Alle Experimente wurden mit der gleichen Methode durchgeführt: Das Cycloaddukt **12** wurde entweder allein oder mit dem Diacetatspacer **26** in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Anschließend wurde das Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> dazugegeben. Die Startkonzentration von **12** und von **26** betrug jeweils  $c_0 = 7.89 \cdot 10^{-2}$  M. Danach wurde jeweils ein unter Argon abgeschmolzenes NMR-Röhrchen bei vier verschiedenen Temperaturen im Bereich von 21 - 50°C im NMR-Spektrometer thermolysiert. Die Konzentrationsabnahme von **12** und die Konzentrationszunahme von Fumarsäuredinitril **13** bzw. Furan **14** wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bis zu 19 Stunden lang verfolgt. Aus den Signalintensitäten wurde die jeweilige Konzentration von **12**, **13** und **14** berechnet.



#### 2.4.2.4.1 Geschwindigkeitskonstanten der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** mit und ohne Diacetatspacer **26**

Zuerst wurden die kinetischen Untersuchungen der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** im Temperaturbereich von 21 - 50°C ohne Zusatz des Diacetatspacers **26** durchgeführt. In der folgenden Abbildung ist die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** sowie die Zunahme der beiden Produkte Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nach unterschiedlicher Reaktionszeit zu sehen. Die Zuordnung der Signale ist im Spektrum angegeben:

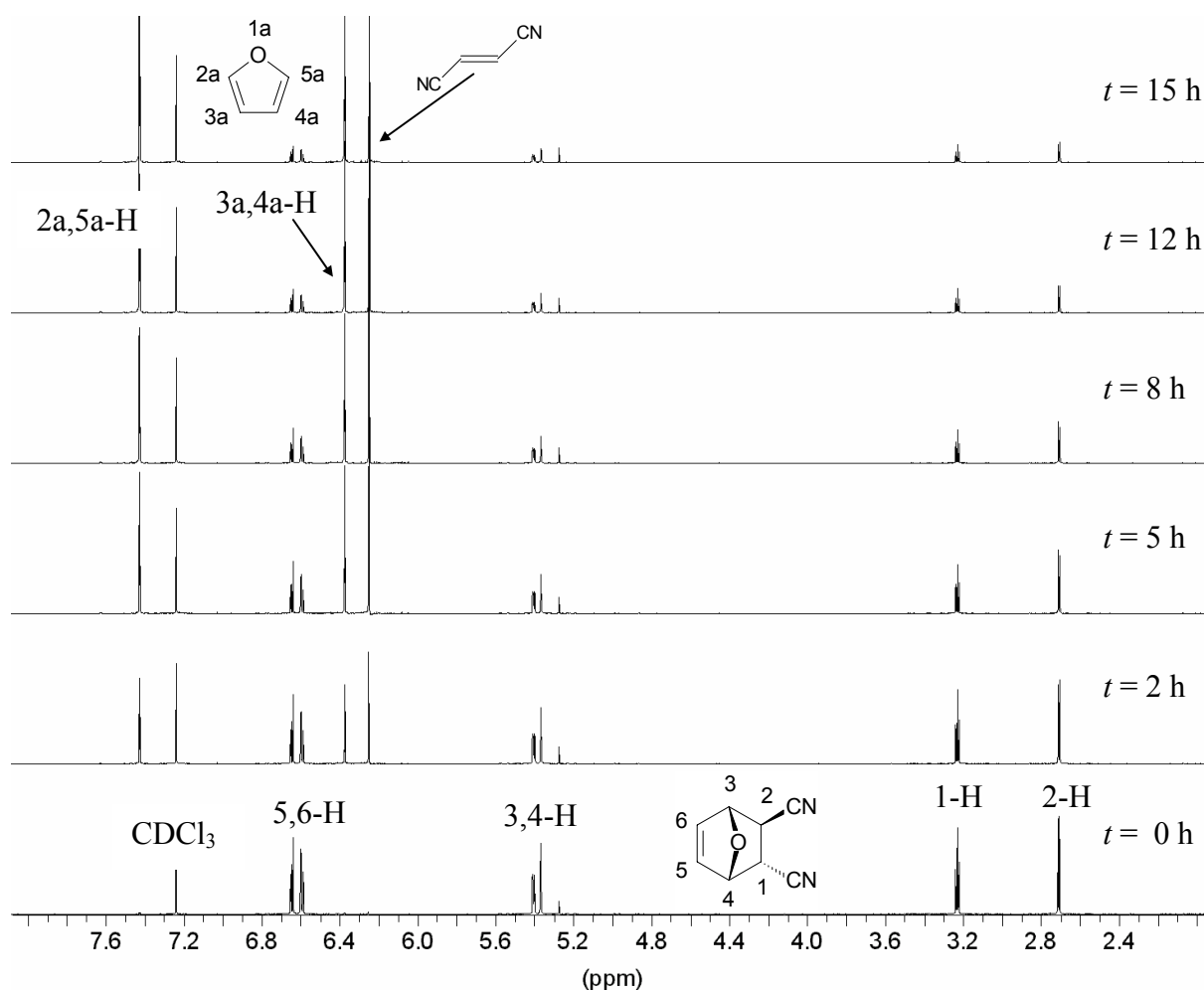


Abb. 2.112:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** bei 30°C nach unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung. Da das Gleichgewicht der Reaktion sehr weit auf der Seite der Produkte liegt, kann die

Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion bei der Bestimmung von  $k_1$  vernachlässigt werden.

Für die kinetische Untersuchung der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** wurde das in Abb. 2.113 gezeigte Reaktionsschema angenommen. Dabei liegt das Gleichgewicht bei atmosphärischem Druck, wie auch schon frühere Untersuchungen gezeigt haben, weit auf der Seite von Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14**, so daß man hier den kinetischen Ansatz für irreversible, monomolekulare Reaktionen zur Auswertung verwenden kann.

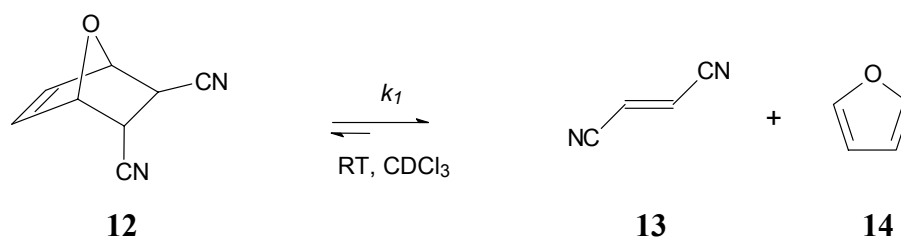


Abb. 2.113: Reaktionsschema zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ .

Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich die mathematische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Gesetz 1. Ordnung:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1 \cdot [S] \quad \text{Gl. 2.36}$$

$[S]$  = Substrat **12**

In der folgenden Tabelle ist die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** mit der Zeit  $t$  aufgeführt. Von **12** wurde das Signal bei 5.4 ppm (2 H), von Furan das bei 7.4 ppm (2 H) integriert:

Tab. 2.30: Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** (Startkonzentration  $c_0 = 7.89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) mit der Zeit, relativ zur Zunahme von Furan **14** bei 30°C in  $\text{CDCl}_3$  bis zu einem Umsatz von ca. 35% ([S] steht für die Konzentration von **12**).

$t / \text{s}$	$I(\mathbf{12})^{\text{a)}}$	$I(\mathbf{14})$	$[\mathbf{12}] / 10^{-2} \text{ M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	46.1480	1	7.72	0	0
5400	17.5855	1	7.46	0.0339	3.33
10800	10.3023	1	7.19	0.0712	6.87
16200	7.3118	1	6.94	0.1067	9.84
21600	5.5485	1	6.68	0.1443	13.43
27000	4.4776	1	6.45	0.1801	16.48
32400	3.7121	1	6.21	0.2171	19.51
37800	3.1386	1	5.98	0.2551	22.52
43200	2.7244	1	5.77	0.2912	25.26
48600	2.3919	1	5.56	0.3279	27.95
54000	2.1125	1	5.35	0.3661	30.24
59400	1.8842	1	5.15	0.4043	33.26

<sup>a)</sup> relative Signalintensität

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden der Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Reaktionszeit  $t$ . Die folgende Abbildung zeigt exemplarisch den Graphen für die Reaktion bei 30°C:

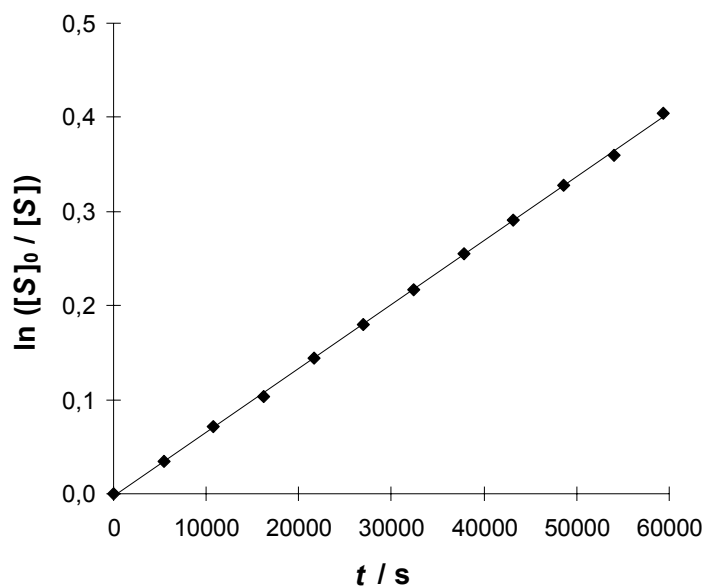


Abb. 2.114: Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen  $t$  zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** bei 30°C in  $\text{CDCl}_3$  (mit  $[S] = [\mathbf{12}]$ ).

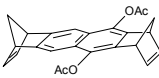
In der folgenden Tabelle sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  ohne und mit Diacetatspacer **26** aufgeführt:

Tab. 2.31: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (nach Gesetz 1. Ordnung) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** ohne Diacetatspacer **26** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1$ $/ 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{h}^{\text{b)}}$
21	$1.84 \pm 0.01$	74.8
25 <sup>c)</sup>	3.34	57.6
30	$6.79 \pm 0.04$	28.4
40	$28.1 \pm 0.04$	6.7
50	$96.6 \pm 0.17$	2.0

<sup>a)</sup>  $[\mathbf{12}] = 7.10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>b)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Cycloaddukts **12**, <sup>c)</sup> Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bei 25°C erfolgte mit Hilfe der Arrheniusgleichung:  $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$ .

Tab. 2.32: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (nach Gesetz 1. Ordnung) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** mit Diacetatspacer **26** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1 / 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{h}^{\text{b)}$
 <b>26</b>		
25	$4.33 \pm 0.11$	44.4
30	$6.66 \pm 0.07$	28.9
35	$12.9 \pm 0.12$	14.9
40	$25.9 \pm 0.13$	7.4
45	$45.2 \pm 0.89$	4.3
50	$88.2 \pm 1.54$	2.2

<sup>a)</sup>  $[\mathbf{12}] = 7.10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{26}] = 6.96 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  <sup>b)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Cycloaddukts **12**.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird durch die Arrhenius-Gleichung wiedergegeben:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Gl. 2.37}$$

Die logarithmierte Form lautet:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 2.38}$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

$E_a$  = Aktivierungsenergie

$R$  = allgemeine Gaskonstante  $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$A$  = allgemeine Integrationskonstante

Werden die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der reziproken Temperatur aufgetragen, so ergibt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie  $E_a$  und aus dem Abzissenabschnitt wird  $\Delta S^\ddagger$  erhalten:

$$\Delta S^\ddagger = R \left( \ln A - \ln \left( \frac{k_B \cdot T}{h} \right) - 1 \right) \quad \text{Gl. 2.39}$$

$k_B$  = Boltzmannkonstante,  $k_B = 3.30 \cdot 10^{-24} \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$

$h$  = Planck'sches Wirkungsquantum,  $h = 1.58 \cdot 10^{-34} \text{ cal} \cdot \text{s}$

$R$  = allgemeine Gaskonstante,  $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad \text{Gl. 2.40}$$

$E_a$  = Aktivierungsenergie

Die freie Energie  $\Delta G^\ddagger$  lässt sich nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnen:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad \text{Gl. 2.41}$$

Wird  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  aufgetragen, so erhält man folgende Graphen für die Reaktion mit und ohne **26**:

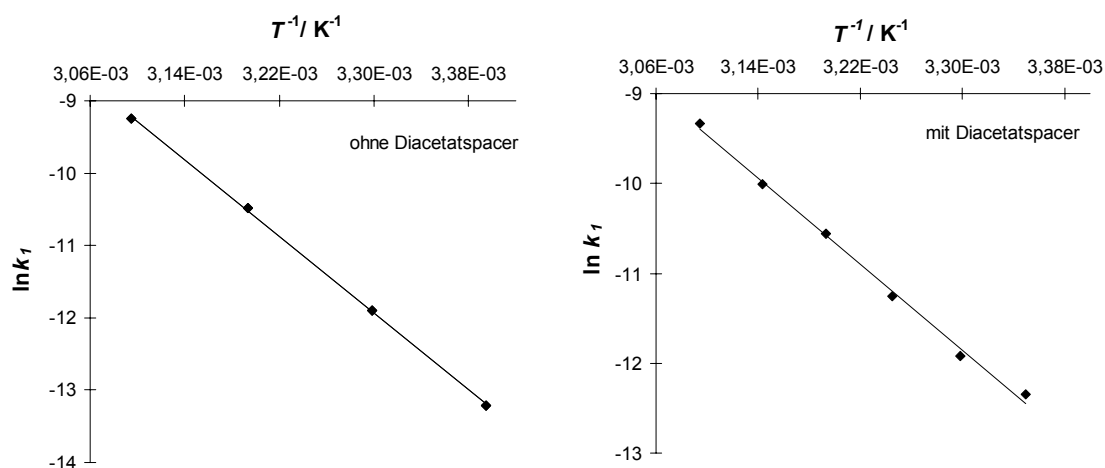
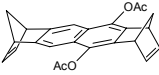


Abb. 2.115: Graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen (Gl. 2.39 - Gl. 2.41, S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

Tab. 2.33: Aktivierungsparameter der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** bei 35.5°C mit und ohne Acetatspacer **26** in CDCl<sub>3</sub> bei 37.7°C.

	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
(ohne)	25.3 ± 0.3	1.2 ± 0.8	24.9 ± 0.4
 <b>26</b>	22.9 ± 0.9	-6.5 ± 2.8	24.9 ± 1.2

Arrheniusgleichung, nur Addukt       $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$

Arrheniusgleichung, Addukt + **26**       $\log k_1 = (11.82 \pm 0.61) - (23.51 \pm 0.86) / 2.303 RT$

Die Ergebnisse zeigen, daß der Diacetatspacer **26** keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

### 2.4.2.5 Geschwindigkeitskonstanten der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** in Gegenwart der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7**

Die Ermittlung von  $k_1$  wurde im vorangegangenen Kapitel (Kapitel 2.4.2.4.1, S. 171) beschrieben, die von  $k_2$  wird im nächsten Kapitel (Kapitel 2.4.2.6 S. 186) beschrieben. Folgendes Schema der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart der molekularen Pinzetten **6** und **7** wird angenommen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die unkatalysierte und die katalysierte Reaktion parallel ablaufen:

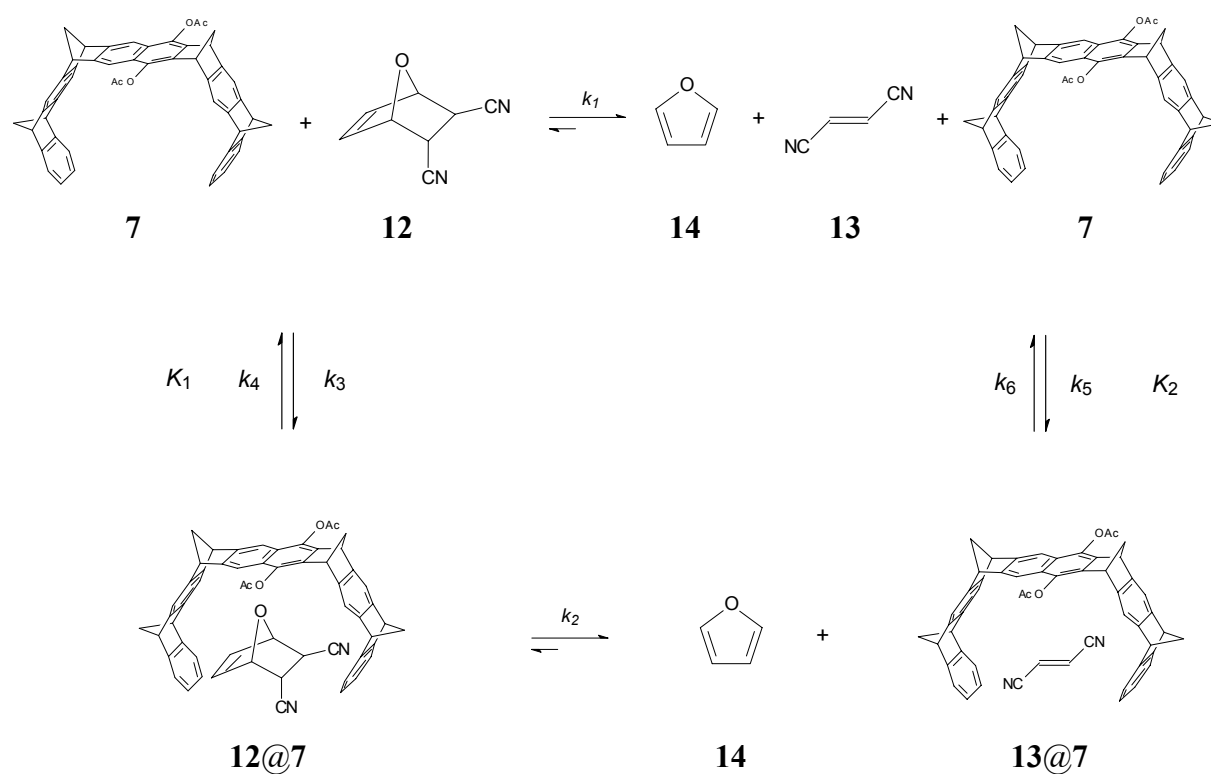


Abb. 2.116: Reaktionsschema der *Retro*-Diels-Alder Reaktion des Cycloaddukts **12** in Gegenwart von **7**.



Die ablaufenden Reaktionen werden in folgenden Differentialgleichungen zusammengefaßt:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1 \cdot [S] \quad \text{Gl. 2.42}$$

$$K_1 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[SW]}{[S] \cdot [W]} \quad \text{Gl. 2.43}$$

$$K_2 = \frac{k_5}{k_6} = \frac{[PW]}{[P] \cdot [W]} \quad \text{Gl. 2.44}$$

$$\frac{d[S@W]}{dt} = -k_2 \cdot [S@W] \quad \text{Gl. 2.45}$$

- [S] = Substrat Cycloaddukt **12**  
 [W] = Diacetoxypinzette **7**  
 [P] = Produkt Fumarsäuredinitril **13**

Die bekannten Parameter  $K_1$  und  $K_2$  werden über die Assoziationskonstanten von Edukt **12** und Produkt **13** mit der Diacetoxypinzette **7** beschrieben (siehe auch Kapitel 2.4.2.3, S. 168).

Nachdem die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung folgte, wurde angenommen, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion auch in Gegenwart einer molekularen Pinzette auf diese Art und Weise berechnet werden konnte. Die Reaktionen bei denen **6** bzw. **7** zugegen war, wurden analog denen mit dem Diacetatspacer **26** durchgeführt. Die molekulare Pinzette **7** und das Substrat **12** wurden im Verhältnis 1 : 1.6 eingesetzt (Startkonzentrationen des Cycloaddukts **12**  $c_0 = 7.10 \cdot 10^{-2}$  M und der Diacetoxypinzette **7**  $c_0 = 4.48 \cdot 10^{-2}$  M).

In der folgenden Tabelle ist die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** mit der Zeit aufgeführt. Von **12** wurde das Signal bei 2.8 ppm (1 H), von Furan das bei 7.4 ppm (2 H) integriert. Die folgende Abbildung zeigt das Start- und Endspektrum der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion bei 30°C.

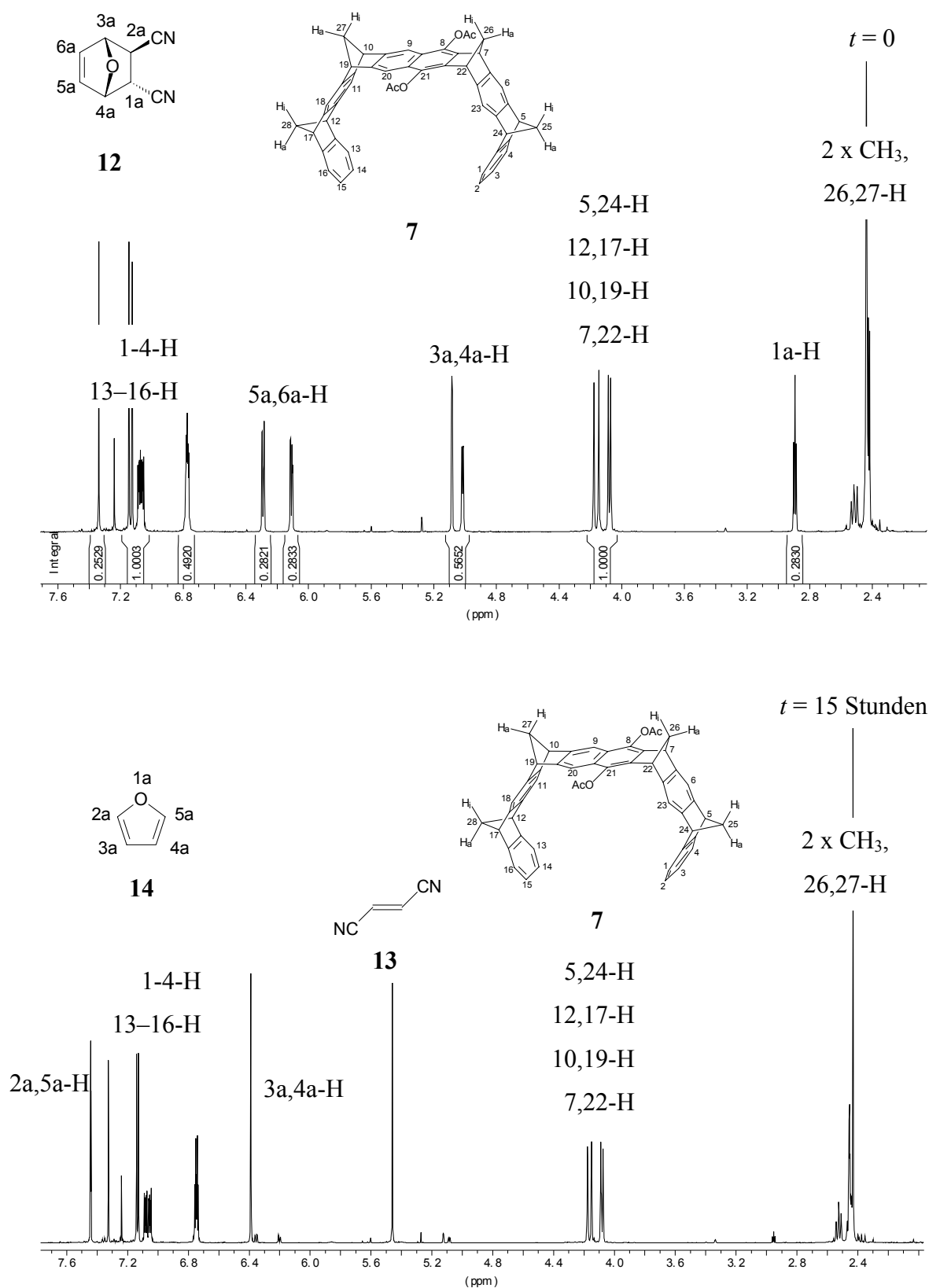


Abb. 2.117: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** (zu Beginn der Reaktion bei t = 0 (oben) und zum Ende der Reaktion bei t = 15 Stunden (unten)).

In Tab. 2.34 ist die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** bei zugehöriger Reaktionszeit aufgelistet:

Tab. 2.34: Abnahme des Cycloaddukts **12** in Abhängigkeit der Zeit, relativ zur Menge an eingesetzter Pinzette **7** (Referenz sind die acht Protonen der Brückenkopfsignale bei 4.2 ppm) (Startkonzentration von **12**  $[S] c_0 = 7.10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  und Konzentration von **7**  $c = 4.48 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) bei 30°C.

$t / \text{s}$	$I(12)$	$I(7)$	$[12] / 10^{-2} \text{ M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	2.3877	8	1.55	0.0000	0.00
5400	2.2584	8	1.46	0.0557	5.42
10800	2.1286	8	1.38	0.1149	10.85
16200	2.0096	8	1.30	0.1724	15.84
21600	1.8931	8	1.23	0.2321	20.71
27000	1.7830	8	1.16	0.2920	25.33
32400	1.6824	8	1.09	0.3501	29.54
37800	1.5863	8	1.03	0.4089	33.56
43200	1.4935	8	0.97	0.4692	37.45
48600	1.4105	8	0.92	0.5264	40.93
54000	1.3297	8	0.86	0.5854	44.31
59400	1.2565	8	0.82	0.6420	47.38

In Abb. 2.118 ist beispielhaft der lineare Zusammenhang der logarithmischen Auftragung der Konzentration gegen die Zeit verdeutlicht (für  $T = 30^\circ\text{C}$ ):

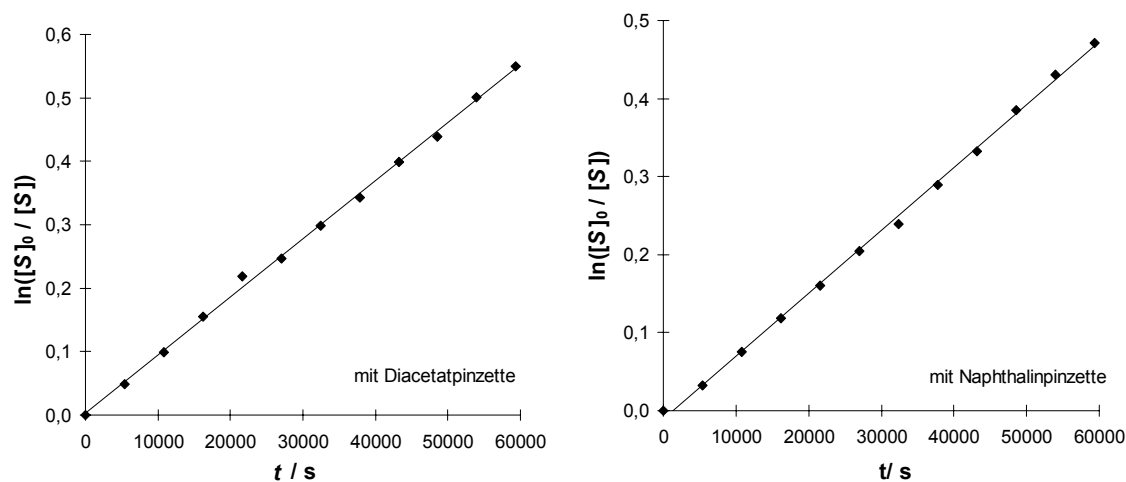
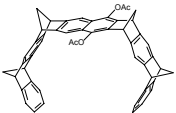
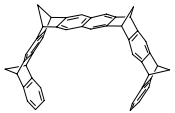
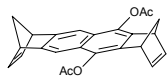


Abb. 2.118: Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen  $t$  zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** bei 30°C in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** und **7** (mit  $[S] = [\mathbf{12}]$ ).

In Tab. 2.35 sind die Geschwindigkeitskonstanten der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion zusammengefaßt. Dabei beinhaltet die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  die innerhalb und außerhalb der Pinzettenkavität stattfindenden Reaktionen.

Als Vergleich werden die Werte der unkatalysierten Reaktionen mitangegeben.

Tab. 2.35: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (nach Gesetz 1. Ordnung) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** und der Naphthalinpinzette **6** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k'_1$ $/ 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ $/ \text{h}^{\text{b)}}$	$k'_1$ $/ 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ $/ \text{h}^{\text{b)}}$	$k_1$ $/ 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ <b>ohne</b>	$k_1$ $/ 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
						 <b>26</b>
25	$2.90 \pm 0.07$	66.5	$2.24 \pm 0.03$	86.1	$3.34^{\text{c)}}$	$4.33 \pm 0.11$
30	$9.16 \pm 0.11$	21.0	$8.05 \pm 0.09$	23.9	$6.79 \pm 0.04$	$6.66 \pm 0.07$
40	$33.8 \pm 0.30$	5.7	$32.1 \pm 0.12$	6.0	$28.1 \pm 0.14$	$25.9 \pm 0.13$
50	$91.4 \pm 0.75$	2.1	n.b.	n.b.	$96.6 \pm 1.17$	$88.2 \pm 1.54$

a)  $[\mathbf{12}] = 7.10 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{7}] = 4.48 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{6}] = 4.74 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{26}] = 6.96 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

b) Halbwertszeit der Abnahme des Cycloaddukts **12**,

c) berechnet mit der Arrheniusgleichung  $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$ .

Wird  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  aufgetragen, so erhält man folgende Graphen für die Reaktion in Gegenwart der molekularen Pinzetten **6** und **7**.

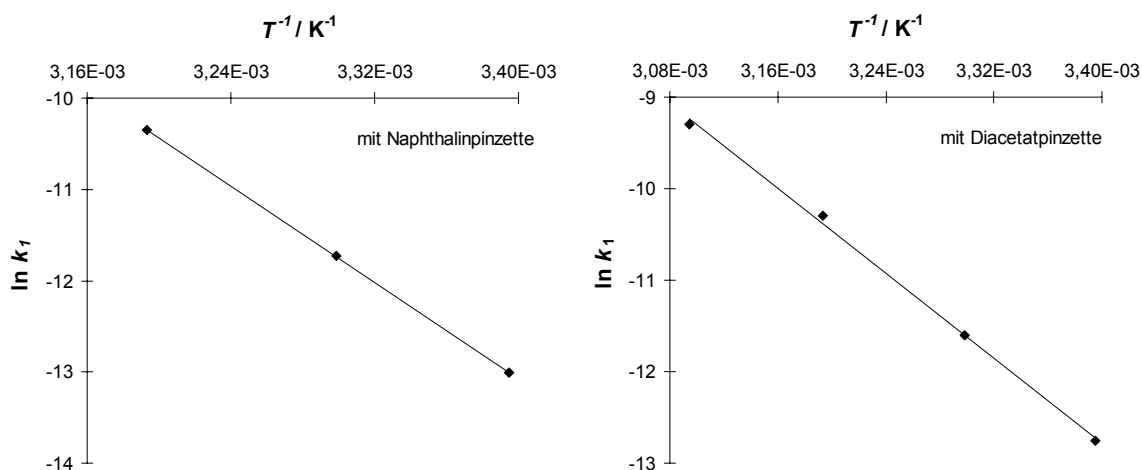


Abb. 2.119: Graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart von **6** bzw. **7** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C (Verhältnis von **6** : **12** = 0.67, **7** : **12** = 0.63).

Durch graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen (Gl. 2.39 - Gl. 2.41, S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

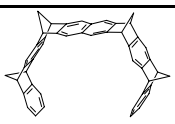
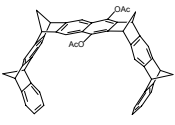
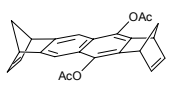
Arrheniusgleichung, Addukt + **6**

$$\log k_1 = (11.9 \pm 2.0) - (23.6 \pm 2.4) / 2.303 RT$$

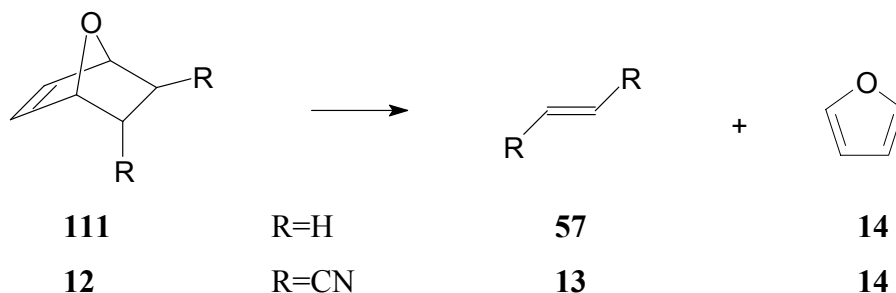
Arrheniusgleichung, Addukt + **7**

$$\log k_1 = (11.6 \pm 0.3) - (23.0 \pm 0.7) / 2.303 RT$$

Tab. 2.36: Aktivierungsparameter der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** (bei 35.7°C) in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** (bei 30.7°C) und **7** (bei 35.7°C) im Vergleich zu den Reaktionen mit und ohne Diacetatspacer **26** (bei 37.7°C).

	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>6</b>	25.6 ± 0.1	2.6 ± 0.3	24.8 ± 0.1
 <b>7</b>	22.4 ± 0.7	-7.6 ± 0.3	24.8 ± 0.1
(ohne)	25.3 ± 0.3	1.2 ± 0.8	24.9 ± 0.4
 <b>26</b>	22.9 ± 0.9	-6.5 ± 2.8	24.9 ± 1.2

Beim Vergleich der Aktivierungsparameter der *Retro*-Diels-Alder-Reaktionen von 7-Oxanorborn-2-en **111** und trans-5,6-Dicyan-7-oxanorborn-2-en **12** wird deutlich, daß die beiden Nitrilfunktionen die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion erheblich beschleunigen und die Aktivierungsenthalpie um rund 9 kcal · mol<sup>-1</sup> absenken. Die Aktivierungsentropien von *Retro*-Diels-Alder-Reaktionen sind in der Regel nicht wesentlich von Null verschieden, da der Übergangszustand ein hohes Maß an Ordnung aufweist.<sup>[159]</sup>



R = H **111**, Gasphase, 159.5°C:  $\Delta H^\ddagger = 35.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Delta S^\ddagger = +2.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

R = CN **12**,  $\text{CDCl}_3$ , 35.5°C:  $\Delta H^\ddagger = 24.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Delta S^\ddagger = -2.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Der Einfluß von zugesetztem Diacetatspacer **26** auf die Geschwindigkeit der Reaktion von **12** zu Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** ist gering (Tab. 2.35). Dies kommt auch in den aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Aktivierungsparameter (Tab. 2.36) zum Ausdruck.

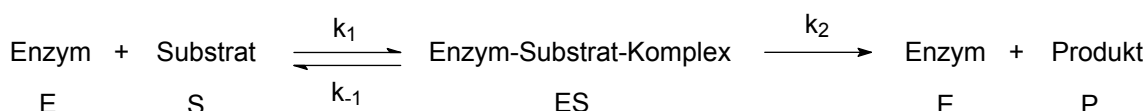
Die Pinzetten **6** und **7** üben dagegen einen merklichen Effekt auf die Geschwindigkeit der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion aus. In Gegenwart der molekularen Pinzetten **6** und **7** werden bei 30°C die Geschwindigkeitskonstanten für  $k_1 = 9.16 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  und  $k_1 = 8.05 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ermittelt, während für die Reaktion in Abwesenheit von molekularen Pinzetten für  $k_1 = 6.79 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  beträgt. Der Zusatz von 0.67 bzw. 0.63 Moläquivalenten der Pinzetten **6** und **7** beschleunigt die Reaktion bei 30°C um den Faktor 1.2 bzw. 1.5. Bei 50°C wird die Reaktion in Gegenwart der Pinzette **7** um den Faktor 0.9 verlangsamt. Der Zusatz des Diacetatspacers **26** übt keinen signifikanten Effekt aus. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Gegenwart von **26** sogar etwas kleiner als die ohne Zusatz von **26** bestimmten Werte ( $k_1 = 4.33 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) und können im Rahmen der Fehlergenauigkeit der Methode als gleich angesehen werden.

Größere Unterschiede zeigen die aus der Temperaturabhängigkeit der  $k_1$ -Werte ermittelten Aktivierungsparameter (Tab. 2.36). Hier fallen besonders die in Gegenwart von **6** ermittelten Werte mit stark positivem  $\Delta S^\ddagger$ -Wert und dem damit verbundenen höheren  $\Delta H^\ddagger$ -Wert aus dem Rahmen. Bei der kinetischen Analyse ist erforderlich, daß man die beiden in Abb. 2.116 vorgestellten Reaktionskanäle betrachtet, zum einen die Reaktion außerhalb der Pinzette, von der man sicherlich annehmen kann, daß sie von der Pinzette nicht beeinflusst wird und zum anderen die Reaktion innerhalb der Kavität, die nach den vorgestellten Ergebnissen beschleunigt wird. Daher werden die kinetischen Daten gemäß dem Formalismus der Michaelis-Menten-Kinetik angepaßt.

### 2.4.2.6 Geschwindigkeitskonstanten der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart der molekularen Pinzetten **7** und **6** nach der Michaelis-Menten-Kinetik

Die Michaelis-Menten-Kinetik berücksichtigt bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einer enzymkatalysierten Reaktion das vorgelagerte Gleichgewicht, das sich zwischen Enzym und Substrat eingestellt hat.

Der einfachste Fall eines enzymatischen Systems lautet:



Für diesen Fall lautet die zugehörige Michaelis-Menten-Kinetik:

$$\frac{d[S]}{dt} = v = \frac{k_2 \cdot [E] \cdot [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad \text{Gl. 2.46}$$

mit  $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  und  $v_{\max} = k_2 \cdot [E]$  ergibt sich:

$$v = v_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad \text{Gl. 2.47}$$

$[S]$  = Konzentration des Substrats

$K_m$  = Michaelis-Konstante des Enzyms für ein bestimmtes Substrat

$[E]$  = Startkonzentration des Enzyms

- $v$  ist hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit.
- $v_{\max}$  ist die Enzymaktivität in Lösung (d. h. die maximale mögliche Reaktionsgeschwindigkeit, die in Lösung erreicht werden kann).
- $K_m$  ist als die Substratkonzentration definiert, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit der durch das Enzym katalysierten Reaktion halb so groß ist wie die Maximalgeschwindigkeit  $v_{\max}$ .



Für sehr niedrige Substratkonzentration gilt:

$$v \cong \frac{v_{\max} \cdot [S]}{K_m}$$

Für sehr hohe Substratkonzentration gilt:

$$v \cong v_{\max}$$

Für Substratkonzentrationen, die gleich der  $K_m$  sind, gilt:

$$v = \frac{v_{\max} \cdot [S]}{2 \cdot [S]} = \frac{1}{2} v_{\max}$$

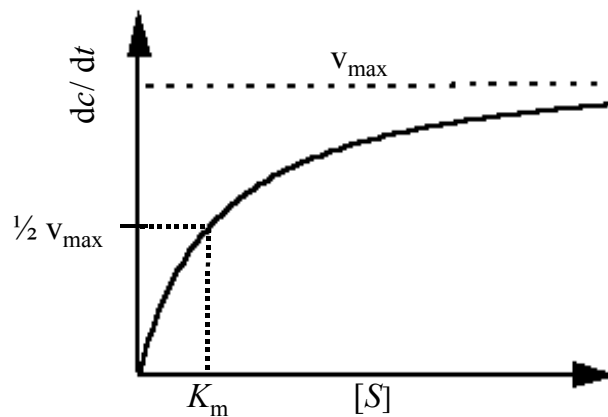


Abb. 2.120: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  von der Substratkonzentration.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  nimmt unterhalb des  $K_m$ -Wertes stark zu, bis sie gegen  $v_{\max}$  konvergiert.

Geht man von der Annahme aus, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen E, S und ES wesentlich schneller ist als die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  zum Produkt ( $k_2$ ), so folgt daraus:

$$k_1, k_{-1} \gg k_2 \Rightarrow K_m = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad \text{Gl. 2.48}$$

Damit steht  $K_m$  in reziprokem Zusammenhang mit der Assoziationskonstanten  $K_a$  (siehe auch Gl. 2.2, S. 43):

$$K_m = \frac{1}{K_a} \quad \text{Gl. 2.49}$$

Im folgenden Abschnitt werden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  mit der Michaelis-Menten-Kinetik angepaßt. Folgende Reaktion wird betrachtet:

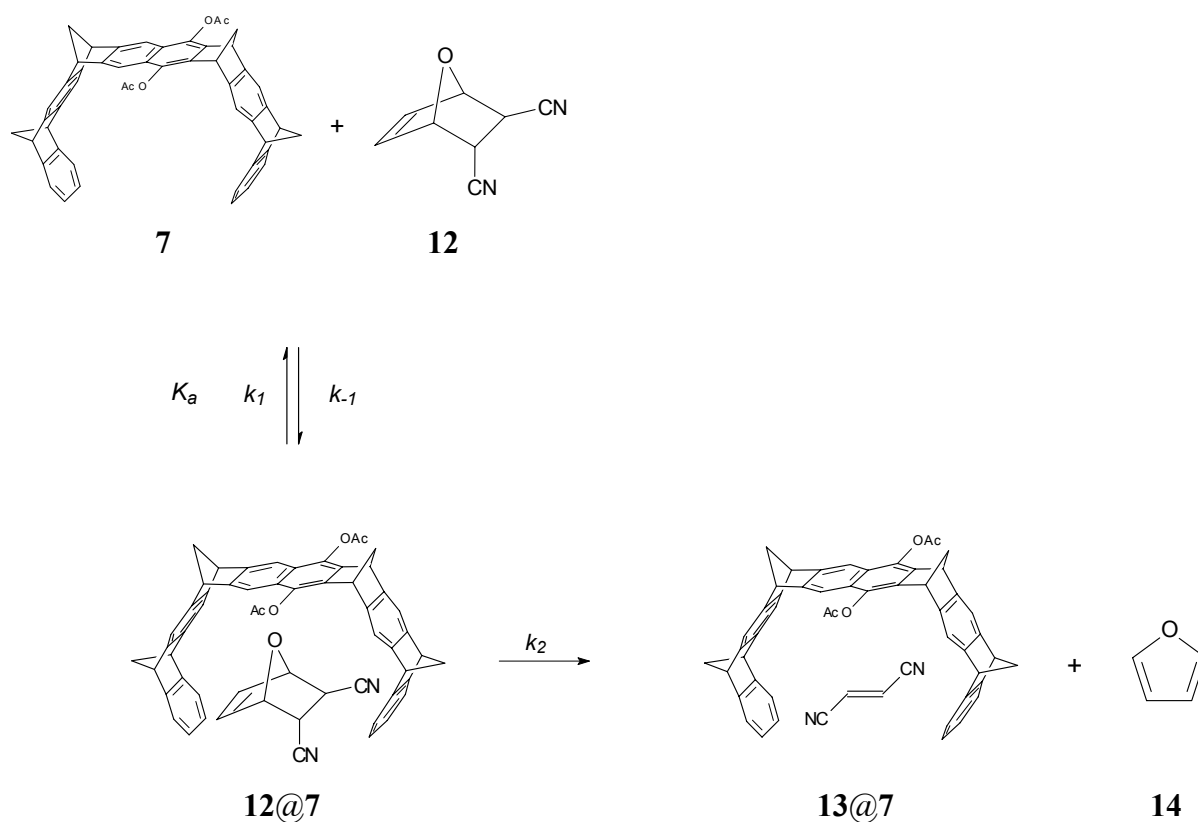


Abb. 2.121: Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der durch **7** katalysierten *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** zur Anpassung an die Michaelis-Menten-Kinetik.

Die Assoziationskonstanten wurden bereits in Kapitel 2.4.2.3 (S. 168) erwähnt. Furan **14** wurde von der molekularen Pinzette nicht assoziiert, so daß die Konzentration von **14**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch genau bestimmt werden konnte.

#### 2.4.2.6.1 Methode der Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ nach der Michaelis-Menten-Kinetik

Um die Methode der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  nach der Michaelis-Menten Kinetik zu beschreiben, wird zunächst folgende Gleichung zugrunde gelegt:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} + [S]} \quad \text{Gl. 2.50}$$

$k_2$  = gesuchte Geschwindigkeitskonstante

$[Kat]_0$  = Ausgangskonzentration der Diacetoxypinzette **7**

$[S]$  = Konzentration des Cycloaddukts **12**

$K_a$  = Assoziationskonstante des Cycloaddukts **12**

Für die Berechnung von  $k_2$  waren folgende Werte bereits bekannt:

$\frac{1}{K_a}$  durch Titration ermittelt (siehe auch Kapitel 2.2.3, S. 43)

$[Kat]_0$  Ausgangskonzentration von **6** bzw. **7**

$[S]$  aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Startspektrum integriert

$d[S] / dt$  Konzentrationsänderung in Abhängigkeit der Zeit

Anhand einer bei 25°C in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführten kinetischen Untersuchung der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** soll die genaue Vorgehensweise zur Bestimmung von  $k_2$  erläutert werden:

Um die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  zu ermitteln, wurde die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen von Edukt und Produkt berechnet und an die experimentellen Daten durch Veränderung von  $k_2$  angepaßt. Das Fehlersummenquadrat der Differenz zwischen allen experimentell ermittelten und berechneten Konzentrationen wurde mittels iterativer Anpassung von  $k_2$  minimiert. Der beste Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  der Reaktion wird erhalten.

Die für diese Auswertung benötigten Konzentrationen, Assoziationskonstanten und weiteren Parameter gilt Folgendes:

- $K_a$  steht für den vorgelagerten Komplex (Assoziationskonstante Edukt)
- $t_x$  = Reaktionszeit zum Zeitpunkt  $t_x$ ;  $\Delta t$  = Veränderung der Reaktionszeit
- $[P]_{ber} / [S]_{ber}$  gibt die Konzentration des Produktes wieder, das über die rechnerische Integration erhalten wird
- $[P]_{ex} / [S]_{ex}$  ist die experimentell bestimmte Konzentration von  $[S] / [P]$

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Konzentration zum Zeitpunkt  $t_1$  ergibt sich aus der Kinetikgleichung.

$$-\frac{d[S(t_1)]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S(t_1)]_{ber}}{\frac{1}{K_a} + [S(t_1)]_{ber}} \quad \text{Gl. 2.51}$$

Die Änderung der Substratkonzentration zum Zeitpunkt  $t_1$  in dem Zeitintervall  $\Delta t$  ergibt sich als Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt  $t_1$  und dem betrachteten Zeitintervall  $\Delta t$ :

$$\Delta[S(t_1)]_{ber} = \frac{d[S(t_1)]_{ber}}{dt} \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 2.52}$$

Die neue Substratkonzentration zum Zeitpunkt  $t_2$  ergibt sich aus einfacher Addition der Konzentration zum Zeitpunkt  $t_1$  mit der berechneten Änderung der Konzentration im betrachteten Intervall  $\Delta t$ :

$$t_2 = t_1 + \Delta t \quad \text{Gl. 2.53}$$

$$[S(t_1 + \Delta t)]_{ber} = [S(t_2)]_{ber} - \Delta[S(t_1)]_{ber} \quad \text{Gl. 2.54}$$

Gleiches gilt für die Berechnung der Produktkonzentration:

$$[P(t_1 + \Delta t)]_{ber} = [P(t_2)]_{ber} + \Delta[S(t_1)]_{ber} \quad \text{Gl. 2.55}$$

Da gerade zu Beginn der Reaktion viele berechnete Werte notwendig waren, um bei großer Steigung der Reaktionskurve die Reaktion exakt beschreiben zu können, wurde das Zeitintervall  $\Delta t$  für die Berechnung von  $k_2$  sehr klein gewählt.

Zu jedem Zeitpunkt, an dem experimentell bestimmte Konzentrationen vorlagen, wurde die Differenz zwischen experimentellen und berechneten Werten bestimmt und quadriert:

$$\delta_x^2 = \left[ [S(t_x)]_{ber} - [S(t_x)]_{exp} \right]^2 \quad \text{Gl. 2.56}$$

Später kann das Integrationsintervall  $\Delta t$  größer gewählt werden.

Alle Differenzen werden zur Fehlerquadratsumme aufsummiert und mittels eines iterativen Verfahrens (Excel, Solver) durch Veränderung von  $k_2$  minimiert:

$$\sum_{\text{alle } x} \delta_x^2 \rightarrow \text{Minimum} \quad \text{Gl. 2.57}$$

Tab. 2.37 enthält alle für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** bei 25°C relevanten Daten:

Tab. 2.37: Experimentelle und berechnete Werte der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart von **7** bei 30°C in CDCl<sub>3</sub>. Die berechneten Werte wurden mit Hilfe der Michaelis-Menten Kinetik ermittelt.

$t / s$ <sup>a)</sup>	$\Delta t / s$ <sup>b)</sup>	$[S]_{exp} /$ $10^{-3} M$ <sup>c)</sup>	$[S]_{ber} /$ $10^{-3} M$ <sup>d)</sup>	$[P]_{ber} /$ $10^{-3} M$ <sup>e)</sup>	$d[S] / dt$ <sup>f)</sup>	$\delta^2$ <sup>g)</sup>
0		2.54	2.54	0	0	0
5400	5400	2.49	2.50	0.61	8.39	2.35E-10
10800	5400	2.44	2.45	1.03	8.24	1.43E-10
16200	5400	2.40	2.40	1.42	8.09	6.03E-11
21600	5400	2.35	2.36	1.80	7.94	3.65E-12
27000	5400	2.32	2.32	2.16	7.79	1.59E-11
32400	5400	2.27	2.28	2.53	7.64	8.32E-11
37800	5400	2.24	2.24	2.88	7.50	2.29E-10
43200	5400	2.20	2.20	3.21	7.37	5.23E-10
48600	5400	2.16	2.17	3.54	7.23	8.44E-10
54000	5400	2.13	2.13	3.86	7.10	1.31E-09
59400	5400	2.10	2.10	4.17	6.97	1.81E-09

<sup>a)</sup> Reaktionszeit, <sup>b)</sup> Zeitintervall zur nächsten Berechnung, <sup>c)</sup> experimentell ermittelte Konzentration des Edukts **12**, <sup>d)</sup> berechnete Konzentration des Edukts **12**, <sup>e)</sup> berechnete Konzentration des Produkts **14**, <sup>f)</sup> infinitesimale Konzentrationsänderung nach Michaelis-Menten (Gl. 2.51), <sup>g)</sup> Fehlersummenquadrat, Differenz von Spalte (<sup>c)</sup>-<sup>f)</sup>)<sup>2</sup>.

#### 2.4.2.6.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ nach Michaelis-Menten ohne Berücksichtigung der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion

Zunächst wird als Extremfall nur die beschleunigte Reaktion innerhalb der Rezeptorkavität betrachtet. Die parallel ablaufende Reaktion außerhalb der Kavität wird in diesem Fall außer Acht gelassen. Dies entspricht sicherlich nicht der Realität, da bei dieser Analyse  $k_1 = 0$  gesetzt wird, so daß die gesamte Reaktion aus dem Edukt-Komplex mit der Pinzette erfolgt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach der folgenden Formel:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} + [S]} \quad \text{Gl. 2.50}$$

So ergibt sich ein Wert für  $k_2$  mit dem der berechnete (Integration der Differentialgleichung) Konzentrationsverlauf mit dem experimentell bestimmten am besten übereinstimmt. Die folgenden Graphen beinhalten die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen:

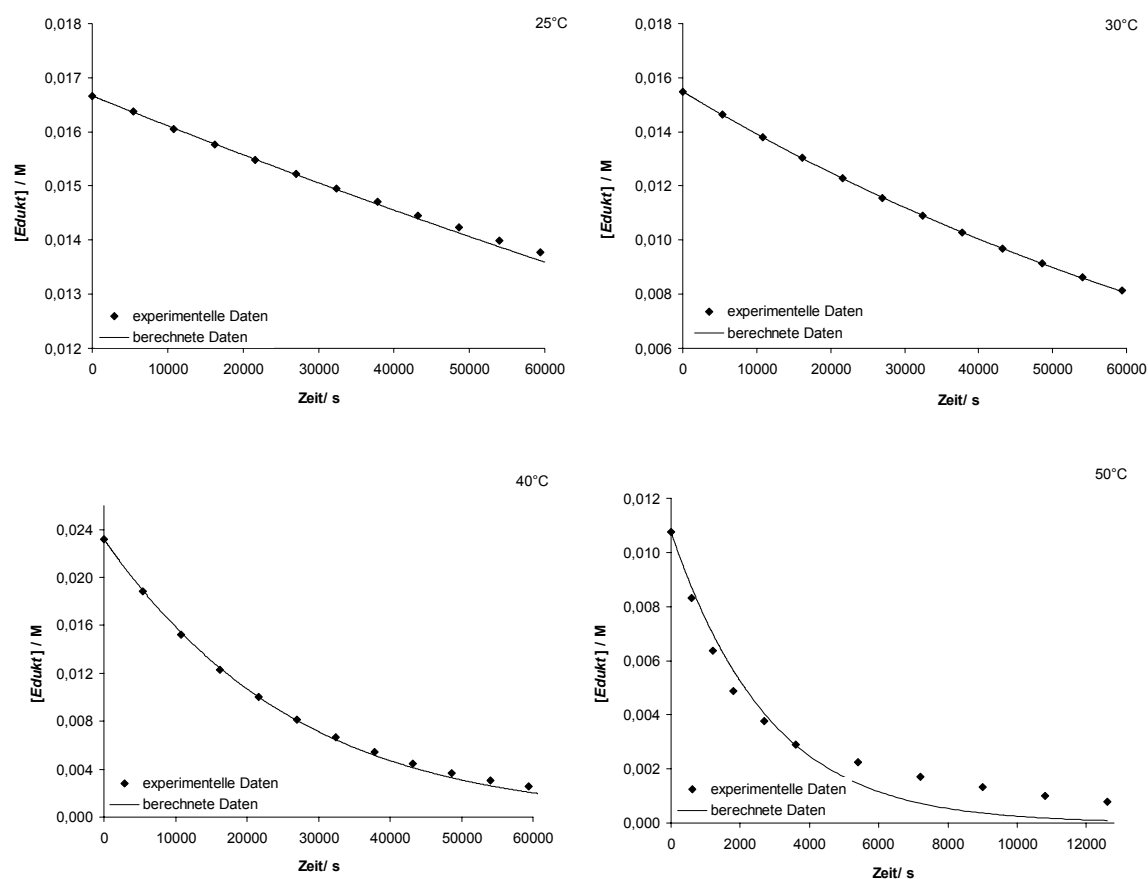


Abb. 2.122: Experimentelle (♦) und berechnete Daten (—) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** ausgewertet mit der Michaelis-Menten-Kinetik im Temperaturbereich von 25 - 50°C.



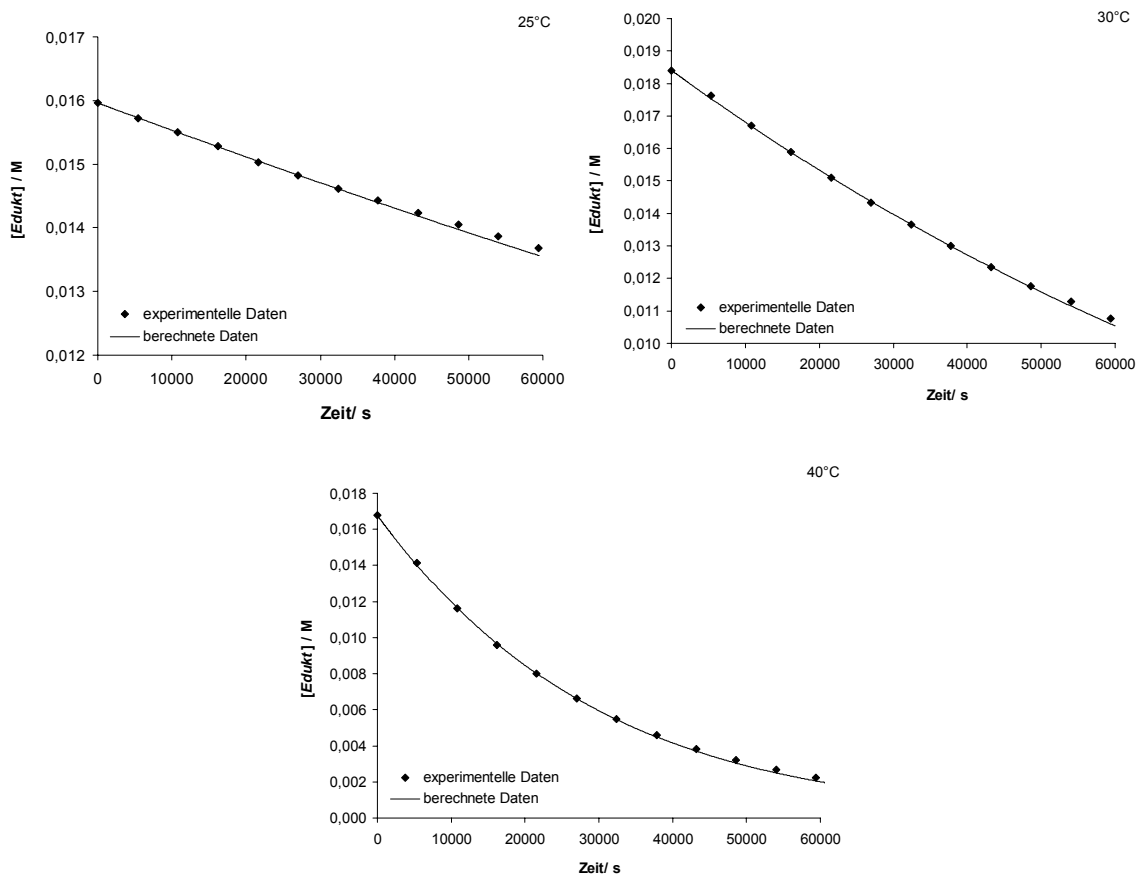
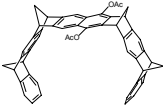
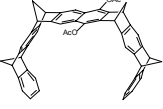
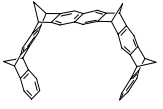

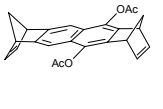


Abb. 2.123: Experimentelle ( $\blacklozenge$ ) und berechnete Daten (—) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** in Gegenwart der Naphthalinpinzette **6** ausgewertet mit der Michaelis-Menten-Kinetik für den Temperaturbereich von 25 - 40°C.

Das Modell von Michaelis und Menten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  stimmte formal sehr gut mit den experimentell ermittelten Daten überein. Die Konzentrationsabnahme von **12** läßt sich mit Hilfe der Michaelis-Menten-Kinetik auswerten, wobei kein Unterschied besteht, ob die Abnahme des Edukts oder die Zunahme des Produkts betrachtet wird. Fumarsäuredinitril **13** wurde von den molekularen Pinzetten nur sehr schwach assoziiert, so daß zunächst auf die Berücksichtigung der Produktinhibierung<sup>[57]</sup> verzichtet werden konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  aufgeführt. Sie werden mit denen der unkatalysierten Reaktionen (ohne und mit Diacetatspacer) verglichen.

Tab. 2.38: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  nach Michaelis-Menten (M.-M.) im Temperaturbereich von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** bzw. **7** im Vergleich zu den nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung ermittelten und im Vergleich zu den unkatalysierten Reaktionen.

$T$ / °C	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (M.-M.)	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (1.Ordnung)	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (M.-M.)	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (1. Ordnung)	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (ohne)	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$
						
	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>6</b>		<b>26</b>
25	11.0	2.90	7.16	2.24	3.34 <sup>a)</sup>	1.84
30	32.4	9.16	20.3	8.05	6.79	6.66
40	137	33.8	84.1	32.1	28.1	25.9
50	1090	91.2	n.b.	n.b.	96.6	88.2

<sup>a)</sup> berechnet mit der Arrheniusgleichung  $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  resultiert die folgende Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$ , aus der mit Hilfe der Eyring-Gleichung die entsprechenden Aktivierungsparameter berechnet wurden:

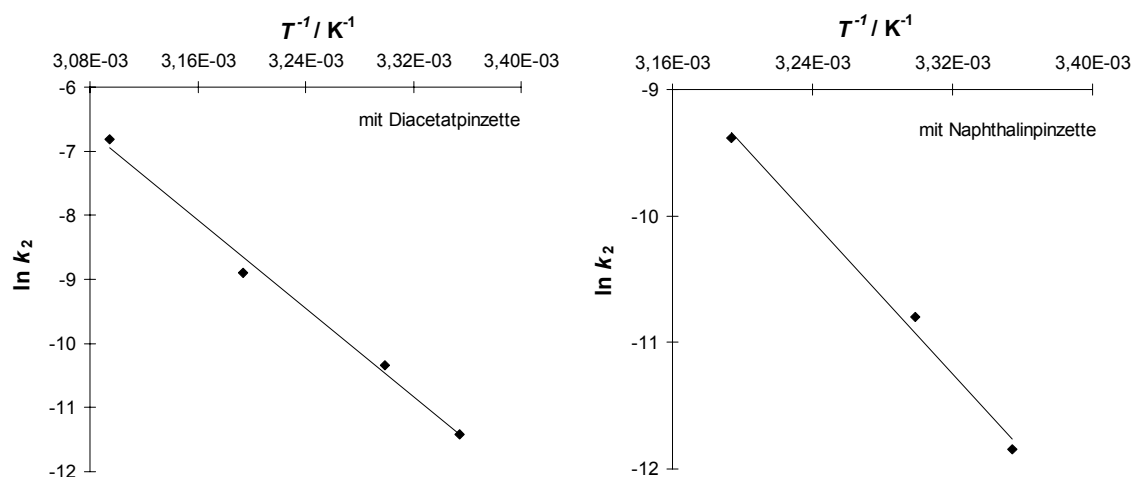


Abb. 2.124: Graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart von **6** bzw. **7** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen (Gl. 2.39 - Gl. 2.41, S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

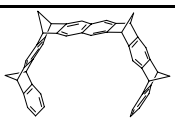
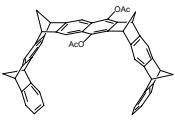
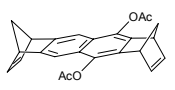
Arrheniusgleichung, Addukt + **6**

$$\log k_2 = (16.6 \pm 2.0) - (29.5 \pm 2.8) / 2.303 RT$$

Arrheniusgleichung, Addukt + **7**

$$\log k_2 = (20.1 \pm 1.5) - (34.2 \pm 2.1) / 2.303 RT$$

Tab. 2.39: Aktivierungsparameter der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** (bei 35.7°C) in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** (bei 30.7°C) und **7** (bei 35.7°C) im Vergleich zu den Reaktionen mit und ohne Diacetatspacer **26** (bei 37.7°C).

	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>6</b>	28.9 ± 2.7	15.2 ± 4.1	24.3 ± 0.1
 <b>7</b>	33.6 ± 2.1	31.4 ± 5.1	23.8 ± 0.1
(ohne)	25.3 ± 0.3	1.2 ± 0.8	24.9 ± 0.4
 <b>26</b>	22.9 ± 0.9	-6.5 ± 2.8	24.9 ± 1.2

Unter der Voraussetzung, daß bei Zusatz der Pinzette **7** die Reaktion tatsächlich nur in der Kavität von **7** stattfinden würde, läßt sich aus den in Tab. 2.35 und Tab. 2.38 angegebenen Daten entnehmen, daß in diesem Extremfall die Reaktion in der Kavität bei Temperaturen von 25 bis 50°C um die Faktoren 3 bis 11 beschleunigt würde. Dabei würde der Anstieg der Aktivierungsenthalpie von rund 5 - 9 kcal · mol<sup>-1</sup> durch eine um 17 - 34 cal · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> stärker positive Aktivierungsentropie kompensiert werden. Dieses kinetische Modell ist sicherlich falsch. Es gibt keinen Grund anzunehmen, daß die Reaktion außerhalb der Rezeptorkavität durch die Anwesenheit der Pinzette unterdrückt wird. Der Kontrollversuch mit dem Diacetatspacer **26** legt nahe, daß die Reaktionsgeschwindigkeit außerhalb der

Pinzettenkavität durch die Anwesenheit der Pinzette **7** nicht beeinflusst wird. Daher wird als nächstes versucht, die beiden Reaktionspfade in der kinetischen Analyse zu berücksichtigen. Außerdem muß noch die durch die Komplexbildung der Diacetoxypinzette **7** mit Fumarsäuredinitril **13** verursachte Produktinhibierung berücksichtigt werden. Zunächst wird die Michaelis-Menten-Gleichung für die Produktinhibierung erweitert.

#### 2.4.2.6.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der Inhibierung durch Fumarsäuredinitril **13**

Da Fumarsäuredinitril **13** von den molekularen Pinzetten **6** und **7** assoziiert wurde, mußte die vorliegende Produktinhibierung, die zu einer Verringerung der Konzentration des aktiven Katalysators und damit zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  berücksichtigt werden.

Dies zeigt die folgende Berechnung: Die Michaelis-Menten-Gleichung wird um einen Term, der die Assoziationskonstante des Produkts mit dem Katalysator beinhaltet, erweitert<sup>[57]</sup>:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} \cdot \left(1 + \frac{[P]}{K_{i,P}}\right) + [S]} \quad \text{Gl. 2.58}$$

$[S]$  = Konzentration des Substrats **12**

$[P]$  = Konzentration des Produkts **14**

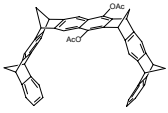
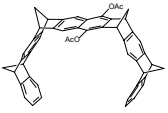
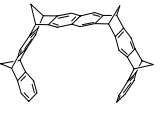
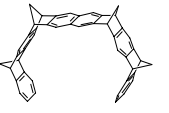
$[Kat]_0$  = Konzentration der Diacetoxypinzette **7**

$K_a$  = Assoziationskonstante Edukt **12**

$K_{i,P}$  = Assoziationskonstante Produkt **13**

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden die in Tab. 2.40 angeführten Werte gefunden. Sie werden mit den Werten verglichen, bei der die Produktinhibierung nicht berücksichtigt wurde:

Tab. 2.40: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  nach Michaelis-Menten im Temperaturbereich von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** bzw. **7** im Vergleich zu den Werten, bei denen die Produktinhibierung ( $K_{i,P} = 20 \text{ M}^{-1}$ ) berücksichtigt wurde.

$T$ / °C	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (mit Inhibierung)	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (M.-M.)	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (mit Inhibierung)	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (M.-M.)
				
	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
21/ 25	11.1	11.0	7.23	7.16
30	33.5	32.4	21.1	20.3
40	155	137	91.8	84.1
50	1165	1090	n.b.	n.b.

Da das entstehende Fumarsäuredinitril **13** nur sehr schwach von den molekularen Pinzetten **6** und **7** assoziiert wurde, muß, wie die in Tab. 2.40 aufgeführten Werte zeigen, eine Inhibierung, die zur Abnahme der Katalysatorkonzentration führt, hier nicht unbedingt mitberücksichtigt werden.

#### 2.4.2.6.4 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion

Da die Reaktion innerhalb der Kavität nur geringfügig schneller als außerhalb abläuft, muß die Geschwindigkeit der Reaktion in Abwesenheit der molekularen Pinzetten **6** und **7** bei der Bestimmung der katalysierten Reaktion mitberücksichtigt werden (Gl. 2.59). Im Folgenden wird die Kinetikgleichung um den Term der unkatalysierten Reaktion erweitert.

Die dem zugrunde liegende Gleichung lautet:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} + [S]} + k_1 \cdot [S] \quad \text{Gl. 2.59}$$

$k_2$  = gesuchte Geschwindigkeitskonstante

$[Kat]_0$  = Ausgangskonzentration des Katalysators (Pinzette)

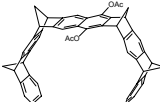
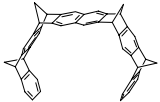
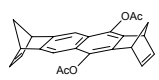
$[S]$  = Konzentration von **12**

$K_a$  = Assoziationskonstante von **12** bei der Komplexierung durch **6** bzw. **7**

$k_1$  = gemessene Geschwindigkeitskonstante der unkatalysierten Reaktion

Unter Berücksichtigung der unkatalysierten Reaktion, wurden für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  folgende Werte erhalten:

Tab. 2.41: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten nach Michaelis-Menten (M.-M.) im Temperaturbereich von 25 - 50°C in CDCl<sub>3</sub> in Gegenwart von **6** bzw. **7**, unter Berücksichtigung der unkatalysierten Reaktion (mit  $k_{\text{unkat}}$ ) und im Vergleich ohne Berücksichtigung (ohne  $k_{\text{unkat}}$ ).

<i>T</i> / °C	<i>k</i> <sub>2</sub> / 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>2</sub> / 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> / 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> (ohne)	<i>k</i> <sub>1</sub> / 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>
				
	<b>7</b>	<b>6</b>		<b>26</b>
25	5.87	2.60	3.34 <sup>a)</sup>	1.84
30	13.8	6.17	6.79	6.66
40	91.1	41.3	28.1	25.9
50	948	n.b.	96.6	88.2

<sup>a)</sup> berechnet mit der Arrheniusgleichung  $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$ .

Erwartungsgemäß verringern sich nun die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Michaelis-Menten-Term ( $k_2$ ) und den unkatalysierten Term ( $k_1$ ) beschrieben wird.

#### 2.4.2.6.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ nach Michaelis-Menten unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion

In diesem Abschnitt werden sowohl die Inhibierung der molekularen Pinzette durch entstandenes Fumarsäuredinitril **13** als auch die parallel ablaufende unkatalysierte Reaktion berücksichtigt.

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} \cdot \left(1 + \frac{[P]}{K_{i,P}}\right) + [S]} + k_1 \cdot [S] \quad \text{Gl. 2.60}$$

$[S]$  = Konzentration des Substrats **12**

$[P]$  = Konzentration des Produkts **14**

$[Kat]_0$  = Ausgangskonzentration des Katalysators (Pinzette)

$K_a$  = Assoziationskonstante von **12** bei der Komplexierung durch **6** bzw. **7**

$K_{i,P}$  = Assoziationskonstante Produkt **13**

$k_2$  = gesuchte Geschwindigkeitskonstante

$k_1$  = gemessene Geschwindigkeitskonstante der unkatalysierten Reaktion

Abb. 2.125 und Abb. 2.126 stellen die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der außerhalb der Kavität ablaufenden Reaktion dar:



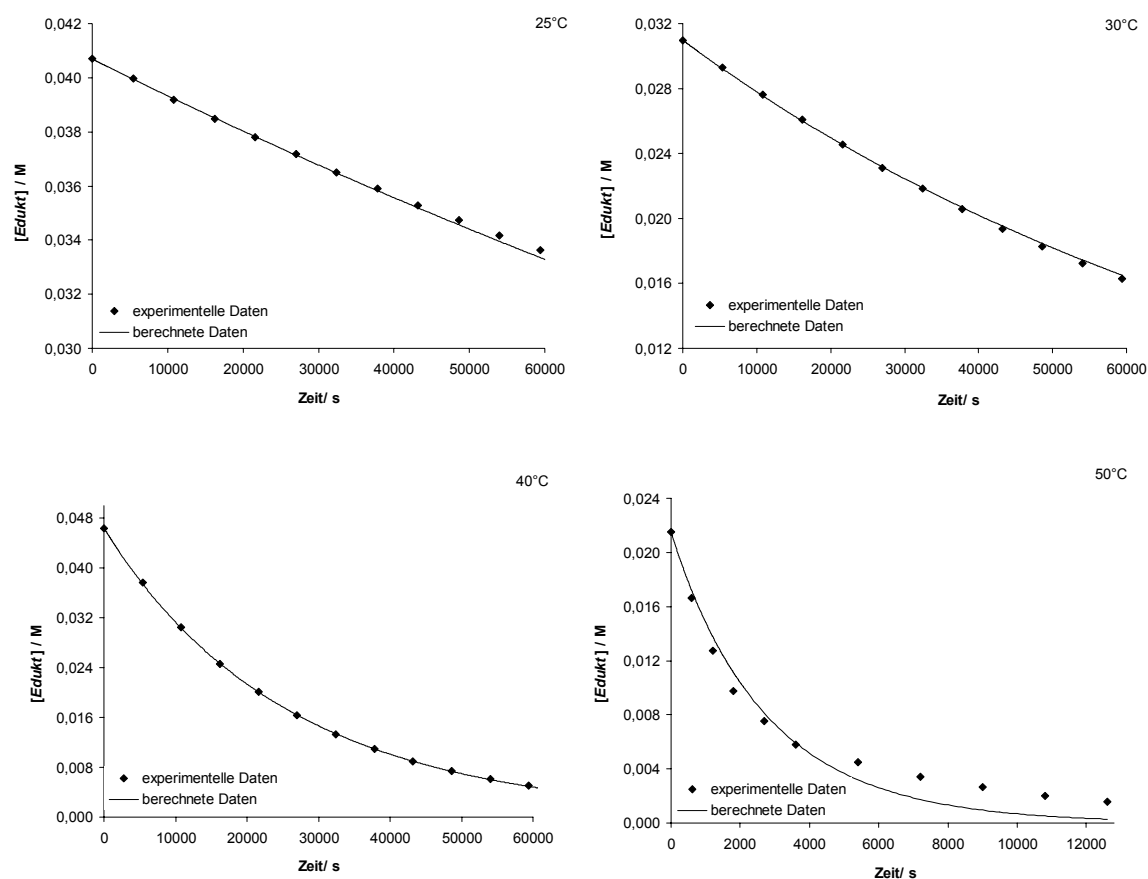


Abb. 2.125: Experimentelle (♦) und berechnete Daten (—) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart von **7** ausgewertet nach der Michaelis-Menten-Kinetik unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der außerhalb der Kavität ablaufenden Reaktion im Temperaturbereich von 25 - 50°C.

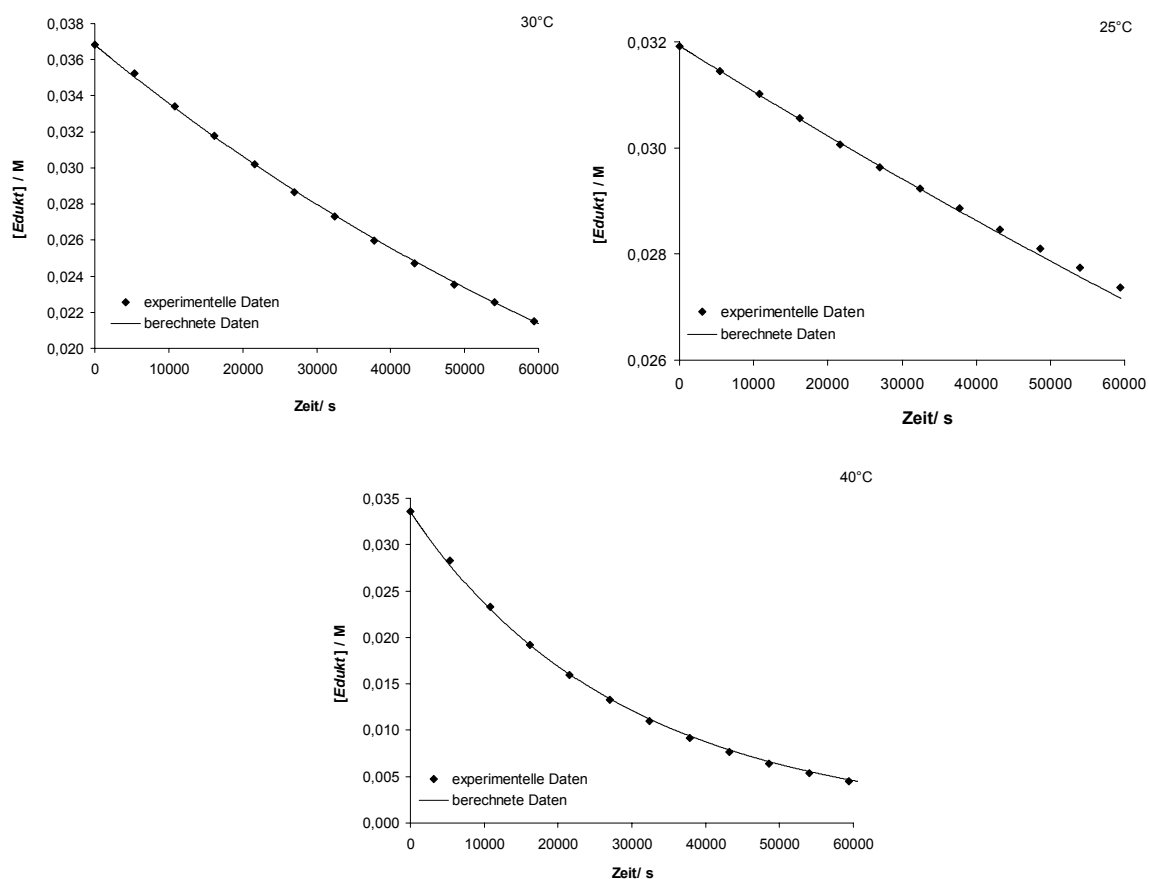
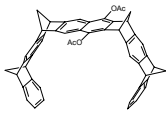
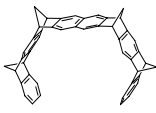
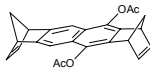


Abb. 2.126: Experimentelle (♦) und berechnete Daten (—) der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart von **6** ausgewertet nach der Michaelis-Menten-Kinetik unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der außerhalb der Kavität ablaufenden Reaktion im Temperaturbereich von 25 - 40°C.

Tab. 2.42: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  nach Michaelis-Menten im Temperaturbereich von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** bzw. **7** unter Berücksichtigung der parallel ablaufenden unkatalysierten Reaktion und im Vergleich zu den unkatalysierten Reaktionen.

$T$ / °C	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_2$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (ohne)	$k_1$ / $10^{-6} \text{ s}^{-1}$
				
	<b>7</b>	<b>6</b>		<b>26</b>
25	5.87	2.60	3.34 <sup>a)</sup>	1.84
30	13.8	6.17	6.79	6.66
40	91.1	41.3	28.1	25.9
50	948	n.b.	96.6	88.2

<sup>a)</sup> berechnet mit der Arrheniusgleichung  $\log k_1 = (13.51 \pm 0.18) + (25.91 \pm 0.25) / 2.303 RT$ .

Aus der Anpassung von Gl. 2.60 an die experimentellen Daten, bei der sowohl die Produktinhibierung als auch die außerhalb der Kavität ablaufende Reaktion mitberücksichtigt werden, resultieren die in Tab. 2.42 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  resultiert die folgende Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$ , aus der mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die entsprechenden Aktivierungsparameter berechnet wurden:

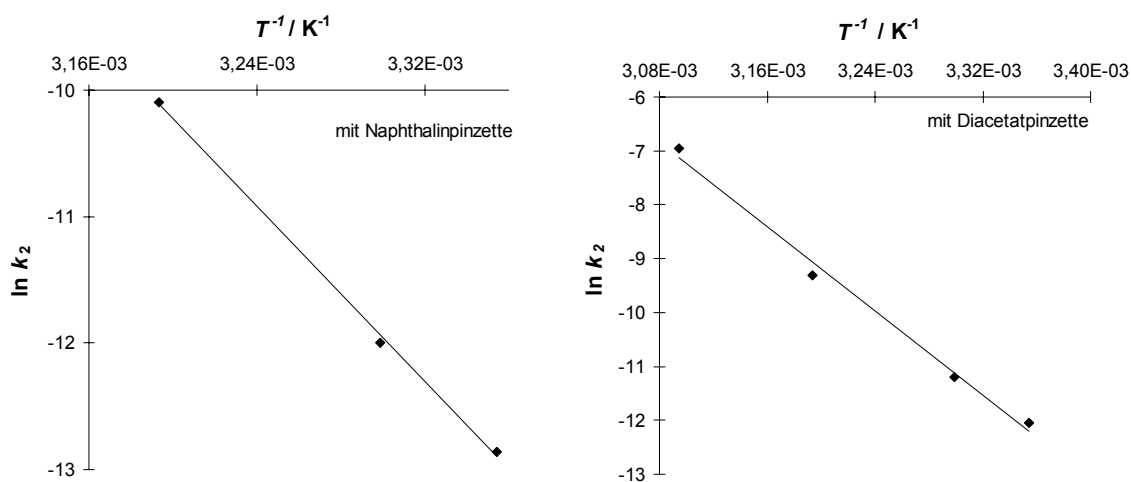


Abb. 2.127: Graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in Gegenwart von **6** bzw. **7** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen (Gl. 2.39 - Gl. 2.41, S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

Michaelis-Menten-Kinetik unter Berücksichtigung der Produktinhibierung und der parallel ablaufenden, unkatalysierten Reaktion:

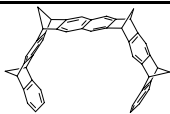
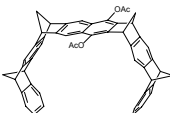
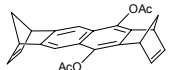
Arrheniusgleichung, Addukt + **7**

$$\log k_2 = (23.1 \pm 1.7) - (38.7 \pm 2.4) / 2.303 RT$$

Arrheniusgleichung, Addukt + **6**

$$\log k_2 = (19.6 \pm 0.8) - (34.4 \pm 1.2) / 2.303 RT$$

Tab. 2.43: Aktivierungsparameter der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** (bei 35.7°C) in CDCl<sub>3</sub> in Gegenwart von **6** (bei 32.5°C) und **7** (bei 35.7°C) im Vergleich zu den Reaktionen mit und ohne Diacetatspacer **26** (bei 37.7°C).

	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
 <b>6</b>	33.8 ± 1.2	29.2 ± 3.8	24.8 ± 1.6
 <b>7</b>	38.2 ± 2.4	45.3 ± 7.8	24.1 ± 3.4
(ohne)	25.3 ± 0.3	1.2 ± 0.8	24.9 ± 0.4
 <b>26</b>	22.9 ± 0.9	-6.5 ± 2.8	24.9 ± 1.2

#### 2.4.2.7 Diskussion der Ergebnisse

Die kinetischen Analysen mit dem Michaelis-Menten-Ansatz zeigen, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen sowohl die außerhalb der Rezeptor-Kavität stattfindende *Retro*-Diels-Alder-Reaktion als auch die Komplex-Bildung der Pinzetten **6** und **7** mit dem entstehenden Produkt Fumarsäuredinitril **13**, die kompetitiv zur Eduktkomplexierung erfolgt, berücksichtigt werden müssen. Nach dieser vollständigen Analyse ist die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in der Kavität von **6** und **7** bei 30°C um den Faktor 3.1 bzw. 4.9 schneller als die ohne Zusatz von **6** oder **7**. Der Zusatz des Diacetatspacers **26** zeigt weder auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch auf die chemischen Verschiebungen von Edukten und Produkten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einen nennenswerten Einfluß. Die kinetischen Messungen werden zudem bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Allerdings führt die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der  $k_2$ -Werte zu keinen sinnvollen Aktivierungsparametern, obwohl die Regressionskoeffizienten der Arrheniusgleichung mit  $R^2 = 0.996 - 0.999$  in dem für Lösungskinetiken gefundenen Bereich liegen. Die Unsinnigkeit der Aktivierungsparameter zeigt sich an den daraus berechneten Aktivierungsentropien, die für *Retro*-Diels-Alder-Reaktionen, unter der Voraussetzung, daß sich in der Pinzettenkavität der Mechanismus nicht verändert, viel zu positiv sind. Vermutet wird vielmehr, daß die bei höheren Temperaturen berechneten  $k_2$ -Werte zu hoch sind, da für deren Berechnung nicht die Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstanten  $K_a$  und  $K_{i,p}$  berücksichtigt werden konnte. Die Diskussion beschränkt sich daher auf die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Temperatur und zwar bei 30°C. Aus den vorliegenden Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten läßt sich das in Abb. 2.128 gezeigte Gibbs-Enthalpie-Diagramm konstruieren, das zeigt, daß die Pinzette **7** eine Stabilisierung des Übergangszustandes der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von  $\Delta G_{\ddot{U}Z} = 1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu der rein thermischen Reaktion bewirkt. Die von der Pinzette **6** bewirkte Übergangszustandsstabilisierung beträgt  $\Delta G_{\ddot{U}Z} = 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und ist damit nur unwesentlich kleiner als die in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7**.

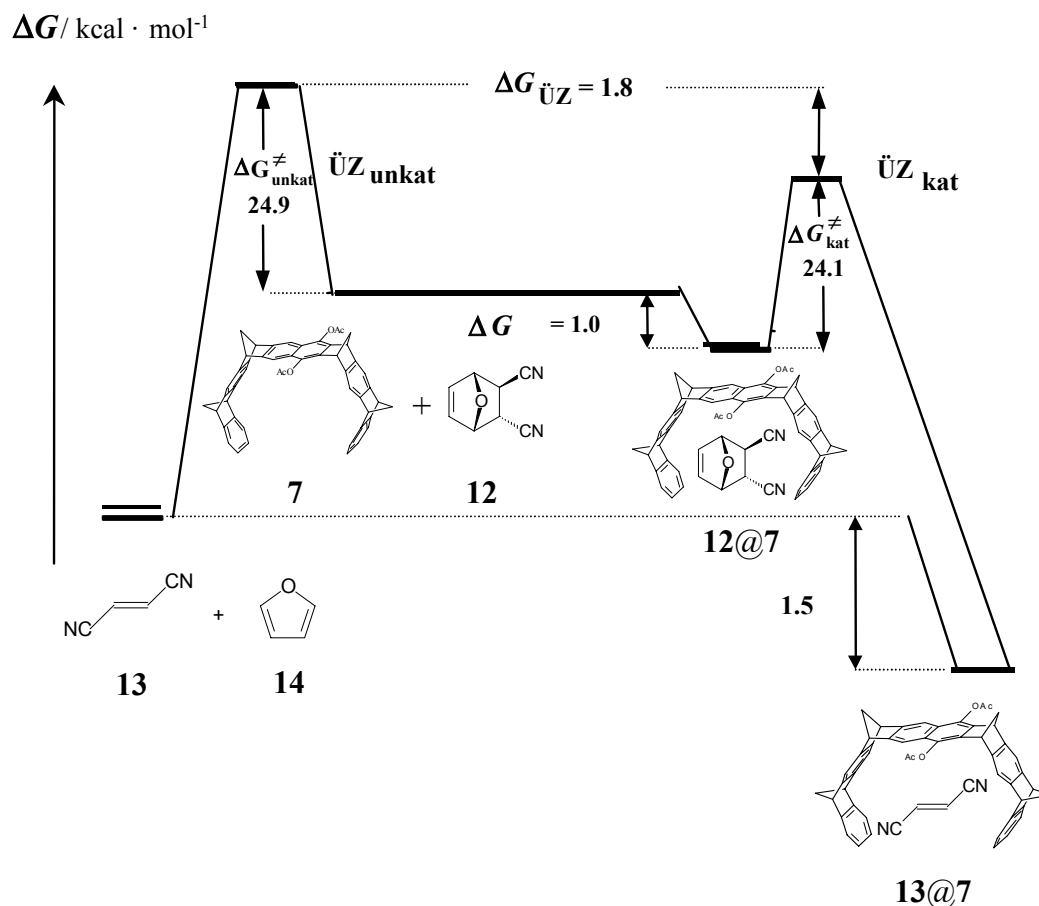


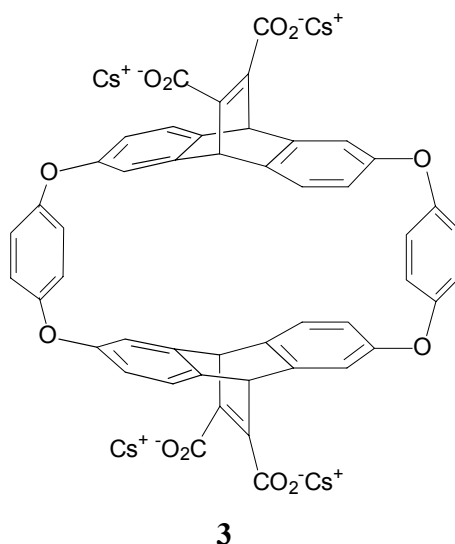
Abb. 2.128: Gibbs-Enthalpie-Schema der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** bei 30°C in Gegenwart der Diacetoxypinza **7**.

Die vorgestellten Experimente sind ein eindeutiger Beleg dafür, daß die Pinzetten **6** und **7** tatsächlich die Fähigkeit besitzen, die in ihren elektrostatischen Eigenschaften komplementären Übergangszustände besser zu stabilisieren als die weniger stark polarisierten Grundzustände und damit die Reaktion zu beschleunigen. Als nächstes wurde die Menschutkin-Reaktion, die Alkylierung von Pyridin-Derivaten, untersucht, bei der im Übergangszustand eine positive Partialladung am Aromaten entsteht, so daß der Effekt der Pinzetten hier größer sein sollte als der auf die vorgestellte *Retro*-Diels-Alder-Reaktion.

### 2.4.3 Menshutkin-Reaktion

#### 2.4.3.1 Einleitung

In der Arbeitsgruppe von Dougherty wurde ein Cyclophan **3** entwickelt, das in der Lage ist, quartäre und andere Ammoniumverbindungen zu komplexieren. Die Ursache für die Komplexbildung beruhen zum einen auf Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Substratmolekül und den elektronenreichen  $\pi$ -Elektronensystemen des Wirtmoleküls. In wässrigem Medium können biomimetische Katalysatoren an  $S_N2$ -Reaktionen mitwirken, deren Übergangszustand eine partielle positive Ladung aufweist. Die Menshutkin-Reaktion von Methyljodid **15** mit Nucleophilen wie Chinolin **19** kann durch das Cyclophan **3** erheblich beschleunigt werden ( $k_{\text{kat}} / k_{\text{unkat}} \leq 100$ ).<sup>[20,76,77,118]</sup>



Die Komplexbildung von positiv geladenen Gastmolekülen, wie z. B. *N*-Alkylpyridinium-Kationen, mit den polarisierbaren, elektronenreichen  $\pi$ -Elektronensystemen der molekularen Pinzetten **6** und **7** beruht ebenfalls auf Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluß der molekularen Pinzetten auf die Menshutkin-Reaktion<sup>[160]</sup> näher betrachtet werden. Die Reaktion von Methyljodid mit Nucleophilen wie z. B. Pyridinderivaten könnte erheblich beschleunigt werden, weil der Übergangszustand bereits partiell positiv geladen ist.<sup>[76,118]</sup>

Um den Stabilisierungsgrad des Übergangszustandes durch die Pinzette **7** abzuschätzen, werden zunächst die elektrostatischen Potentialoberflächen (*EPS*) eines Pyridinderivates, des



Übergangszustandes der Reaktion, des Pyridinderivates mit Methyljodid **15** und des Produkts mit der AM1-Methode berechnet.<sup>[161-165]</sup>

Die Reaktion von Pyrazin **17** mit Methyljodid **15** wird repräsentativ für die Berechnungen herangezogen:

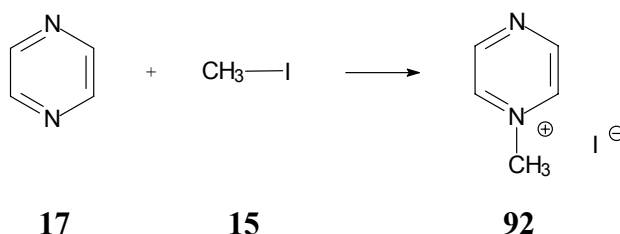


Abb. 2.129: Umsetzung von Pyrazin mit Methyljodid.

Obwohl die elektrostatischen Potentialoberflächen (*EPS*) für die Gasphase berechnet werden, lassen sich die Ergebnisse auf die flüssige Phase tendenziell übertragen. Für alle gezeigten *EPS* gilt die folgende Farbskala:



Abb. 2.130 zeigt die Edukte Pyrazin **17** und Methyljodid **15** vor der Reaktion.

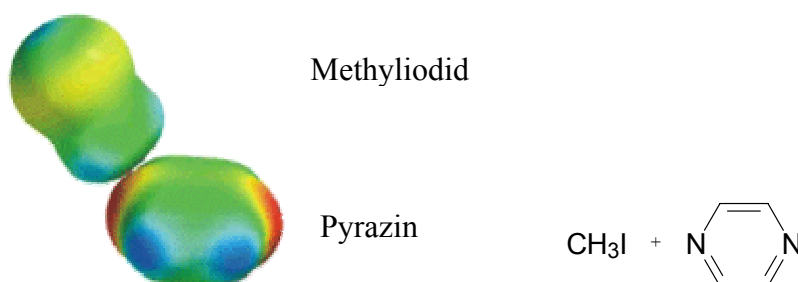


Abb. 2.130: *EPS* von Methyljodid und Pyrazin.

Die beiden Reaktanden nähern sich einander. Noch hat keine Polarisierung stattgefunden, die zu einer Änderung der elektrostatischen Potentialoberflächen der beiden Reaktanden führen sollte. Die Ergebnisse der Berechnungen für den Übergangszustand (Abb. 2.131) zeigen, daß aufgrund der hohen Elektronendichte die elektrostatische Potentialoberfläche im Pyrazin-Teil schon erheblich positiv und damit komplementär zu den Potentialoberflächen der molekularen

Pinzetten ist, so daß der Übergangszustand aufgrund der zu erwartenden attraktiven, elektrostatischen Wechselwirkungen durch die Pinzetten erheblich stabilisiert werden sollte.

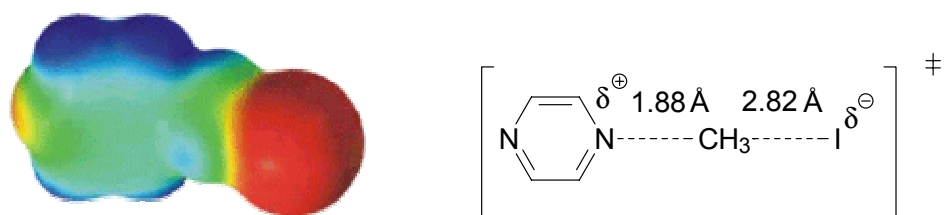


Abb. 2.131: *EPS* des ÜZ und N-C bzw. C-I-Bindungslängen im ÜZ der Methylierung von Pyrazin **17** durch Methyljodid **15**.

Das Produkt des Pyrazinium-Kations sollte aufgrund seiner vollständigen Ladungstrennung ebenfalls sehr gut komplexiert werden.

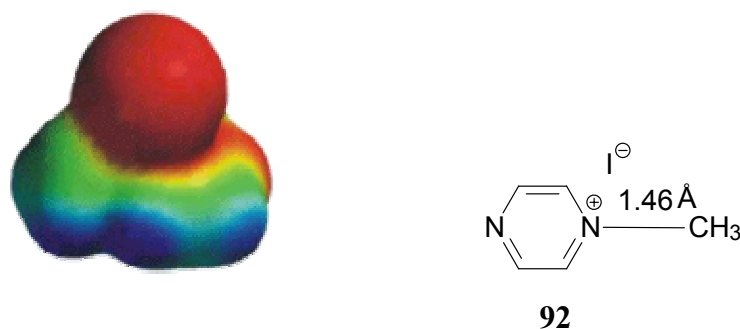


Abb. 2.132: *EPS* und N-C-Bindungslänge von *N*-Methylpyraziniumjodid **92**.

Der mit Hilfe von Molekülmechanikrechnungen (AMBER<sup>\*</sup>) optimierten Komplexgeometrie der Naphthalinpinzette **6** und der Übergangszustand der Menschutkin-Reaktion von Pyridin **16** mit Methyljodid **15**, konnte gezeigt werden, daß sich die Pinzette bei der Komplexierung nicht signifikant aufweiten muß. Für Pyrazin können ähnliche geometrische Verhältnisse angenommen werden.

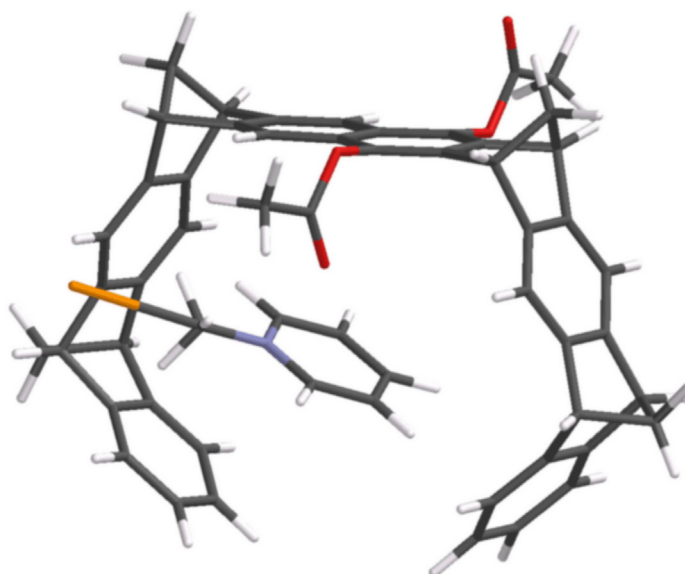
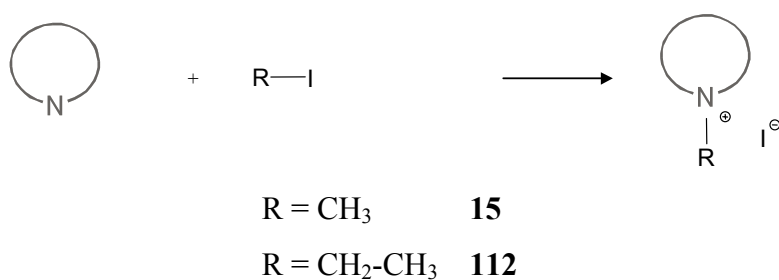



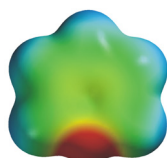
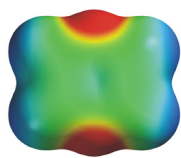
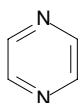
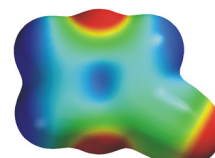
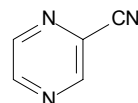
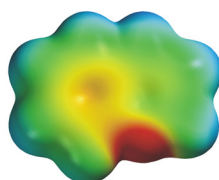
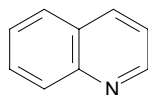
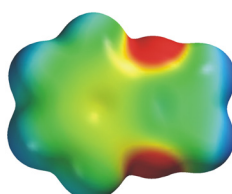
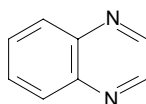
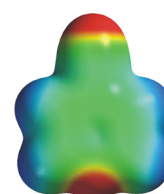
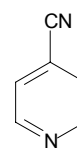
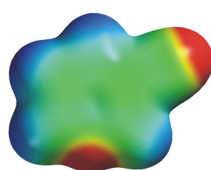
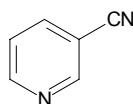
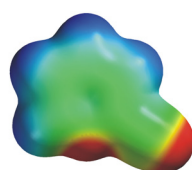
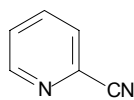
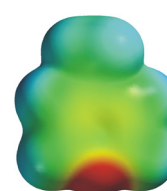
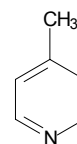
Abb. 2.133: Übergangszustand der Menshutkin-Reaktion von Pyridin **16** mit Methyljodid **15**, optimiert mittels PM3-Rechnung in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7**.

Basierend auf diesen Berechnungen, sollte die Menshutkin-Reaktion mit verschiedenen Nucleophilen durchgeführt werden. Abgesehen von ihrer äußeren Form, die durch die Größe des Moleküls und die funktionellen Gruppen gekennzeichnet sind, sollten sich die berechneten *EPS* der einzelnen Moleküle nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Folgende Reaktionen wurden näher untersucht:



mit  :

**16****17****18****19****20****21****22****23****24**

Zur Untersuchung von Substituenteneffekten wurden unterschiedliche Pyridin- und Pyrazinderivate mit Methylidid **15** bzw. Ethylidid **112** in Gegenwart der Diacetoxy-pinzette **7** mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie kinetisch untersucht. **21 - 23** und **18** werden aufgrund ihrer elektronenziehenden Nitrilgruppe gewählt. Ein Vergleich der elektrostatischen Potentialoberflächen zeigt, daß diese Verbindungen stärker in der Pinzettenkavität von **7** gebunden werden sollten als die unsubstituierten Pyridin-, Pyrazin- und Chinolinderivate **16 - 20** und **24**.

Chinolin **19** und Chinoxalin **20** werden ausgewählt um den Effekt der Substratgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Pinzettenkavität zu bestimmen.

Bei der Alkylierung von Pyridin- und Pyrazinderivaten ist aufgrund der Bildung der stabilen Komplexe der molekularen Pinzetten mit den Pyridiniumsalzen mit Produktinhibierung zu rechnen. Dougherty et al.<sup>[76,77,118]</sup> konnten für die Menschutkin-Reaktion von Chinolin **19** mit Methyljodid **15** in Gegenwart des Cyclophans **3** (siehe Abb. 2.37, S. 58) im wäßrigen Medium eine deutliche Produktinhibierung feststellen, die bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mitberücksichtigt werden mußte,<sup>[77]</sup> da das entstandene Salz ( $K_a > 10^5 \text{ M}^{-1}$ ) von **3** gebunden wurde.

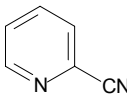


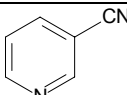
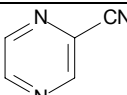
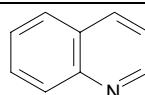
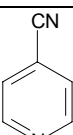
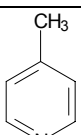
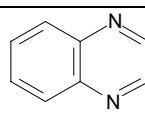
Mit Ethyljodid **112** wurden lediglich eine kinetische Studie durchgeführt, die zeigt, daß die Alkylierung mit **112** im Vergleich zu **15** auch in Gegenwart der molekularen Pinzette **7** innerhalb von 19 Stunden bei 40°C einen Umsatz von nur < 1% aufwies, so daß auf weitere Umsetzungen mit diesem Alkylierungsreagenz verzichtet wurde.

Die Vergleichsreaktionen wurden wie auch bei der *Retro*-Diels-Alder Reaktion von **12** mit und ohne Zusatz des Diacetatpacers **26** durchgeführt, um eindeutig auf eine Beschleunigung der Alkylierung durch die Kavität der molekularen Pinzette schließen zu können.

## 2.4.3.2 Assoziationskonstanten

Zunächst waren für die anstehenden Untersuchungen die Assoziationskonstanten  $K_a$  der Edukte von Bedeutung. Diese sind bereits in Kapitel 2.2.3.1 (S. 51) aufgeführt. Alle Assoziationskonstanten wurden bei 21°C in Chloroform bestimmt, da die Reaktion selbst später auch in Chloroform durchgeführt wurde.

Tab. 2.44: Assoziationskonstanten  $K_a$  der Gäste durch die Diacetoxypinzette **7** in  $\text{CDCl}_3$  bei 21°C (k. K. = keine Komplexbildung).

Substrat	$K_a / \text{M}^{-1}$	Substrat	$K_a / \text{M}^{-1}$	Substrat	$K_a / \text{M}^{-1}$
 <b>23</b>	25	 <b>17</b>	18	 <b>16</b>	k. K.
 <b>22</b>	25	 <b>18</b>	60	 <b>19</b>	k. K.
 <b>21</b>	28	 <b>24</b>	k. K.	 <b>20</b>	k. K.

Die Assoziationskonstanten der Produkte wurden durch fest-flüssig-Extraktion der Pyridiniumsalze in Chloroform bestimmt, da sie in diesem Lösungsmittel nicht löslich waren. Die Salze werden sehr stark von der Pinzette, die hier als Lösungsvermittler fungiert, gebunden ( $K_a > 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) (siehe auch Kapitel 2.2.4, S. 67).

## 2.4.3.3 Kinetik der Menschutkin-Reaktion

2.4.3.4 Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion der verschiedenen Substrate **16 - 24** mit Methyljodid **15** mit und ohne Diacetatspacer **26**

Zunächst waren die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Reaktionen ohne Zusatz der Diacetoxypinzette **7** bzw. des Diacetatspacers **26** von Interesse, um später den Beschleunigungsfaktor der Alkylierung bestimmen zu können. Bei der bimolekular verlaufenden Menschutkin-Reaktion müßten die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 2. Ordnung bestimmt werden:

$$\frac{d[MeI]}{dt} = -k \cdot [MeI] \cdot [Cy] \quad \text{Gl. 2.61}$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung

$[MeI]$  = Konzentration von Methyljodid **15**

$[Cy]$  = Konzentration von **21**

Um Fehler bei der Auswertung zu minimieren, wurde die Konzentration des Pyridinderivates so hoch gewählt, daß sie als konstant angenommen werden konnte. Da die Konzentration einer Komponente praktisch konstant bleibt, kann das Geschwindigkeitszeitgesetz 2. Ordnung zu einem Gesetz pseudo 1. Ordnung vereinfacht werden:

$$[Cy] \gg [MeI] \Rightarrow [Cy] \approx \text{konst.}$$

$$\Rightarrow \text{mit } k \cdot [Cy] = k_1 \quad \text{Gl. 2.62}$$

$$\frac{d[MeI]}{dt} = -k_1 \cdot [MeI] \quad \text{Gl. 2.63}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  führt nach Eyring zu den Aktivierungsparametern  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ . Die Berechnung erfolgt nach den in Kapitel 2.4.2.4.1 vorgestellten Gleichungen Gl. 2.37 - Gl. 2.41 (S. 175 ff).<sup>[166]</sup>

Unter Anwendung der umgeformten und logarithmierten Eyring-Gleichung wurde durch Auftragen von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  aus der Geradensteigung die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und

aus dem Ordinatenabschnitt die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  erhalten. Die Berechnung der Aktivierungsenergie  $E_a$ , der allgemeinen Integrationskonstante  $A$  und der Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$  inklusive der Fehlerbetrachtung erfolgte mit Hilfe des Computer-Programms *Aktpar*.<sup>[167]</sup>

Für alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden die Reaktionslösungen wie folgt hergestellt: Das von der Firma Fluka bezogene Methyljodid wurde unmittelbar vor Beginn der Versuchsreihen durch Destillation unter Argonatmosphäre von Verunreinigungen befreit. Des weiteren wurde das deuterierte Lösungsmittel Chloroform über Phosphorpentoxid destillativ gereinigt. Die flüssigen Pyridinderivate wurden vor der Reaktion getrocknet und destilliert, die festen Derivate aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert. Anschließend wurden Stammlösungen von Methyljodid **15**, dem Pyridinderivat und Anisol, als internen Standard der Reaktion, in deuteriertem Chloroform angesetzt, die dann in den entsprechenden Mengenverhältnissen zusammengegeben wurden. Zwischen den einzelnen Versuchen wurden die Stammlösungen bei  $-18^\circ\text{C}$  im Eisfach gelagert und etwa eine Stunde vor Versuchsbeginn langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die kinetischen Versuche wurden analog denen im vorangegangenen Kapitel beschriebenen (siehe Kapitel 2.4.2.4.1, S. 171) durchgeführt. Um feststellen zu können, ob die eventuell auftretende Beschleunigung auf einem Kavitätseffekt beruht, wurde zur Kontrolle die Reaktion mit dem Diacetatspacer **26** durchgeführt.

Die Konzentrationsabnahme von Methyljodid **15** wurde relativ zu Anisol als internem Standard ( $\delta_{\text{Anisol}} = 3.8 \text{ ppm}$ ) in deuteriertem Chloroform bestimmt. Vergleichsversuche hatten gezeigt, daß sich Methyljodid auch bei  $50^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von mehr als acht Wochen nicht zersetzt. Die Reaktionsmischungen wurden im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur zwischen  $25$  und  $50^\circ\text{C}$  gebracht und in periodischen Abständen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Das Produkt *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72** kristallisierte aufgrund seiner niedrigen Löslichkeit aus Chloroform aus. Aus diesem Grund konnten die Signale von **72** nicht detektiert werden.

In der folgenden Abbildung sind die Spektren, die zu Beginn und zum Ende der Reaktion aufgenommen worden sind, aufgeführt (Beispiel 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** bei  $25^\circ\text{C}$ ):



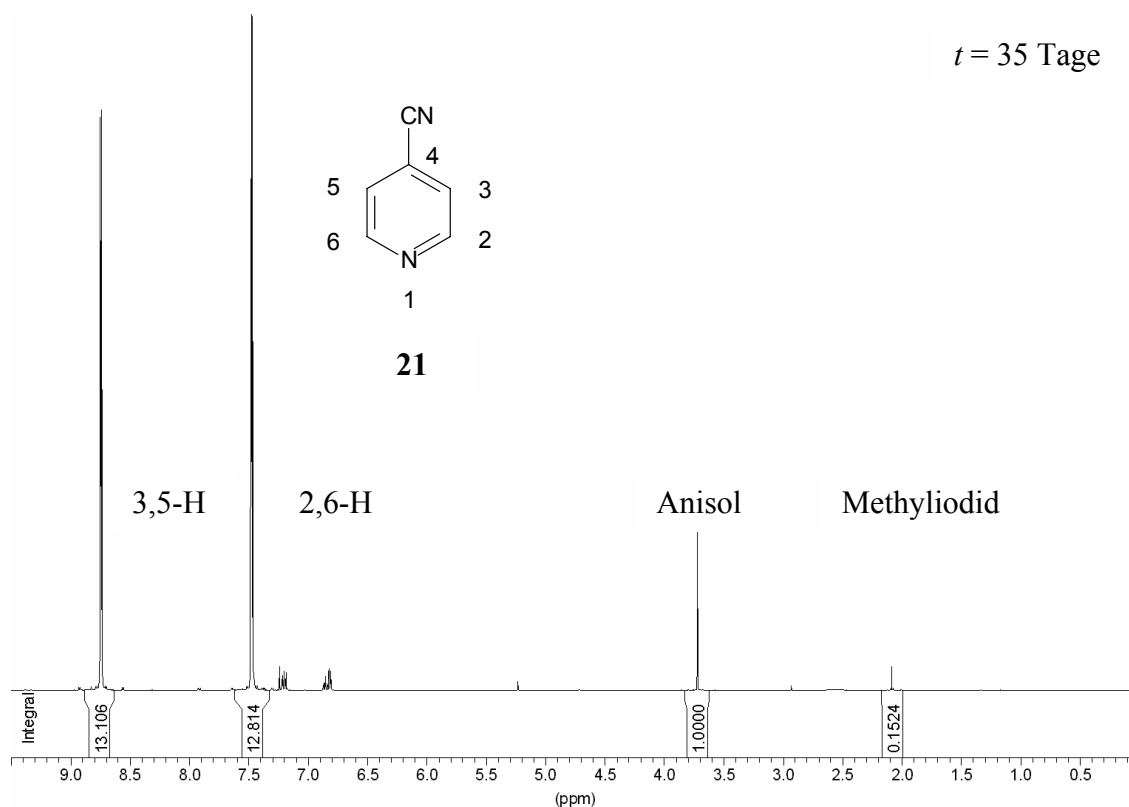
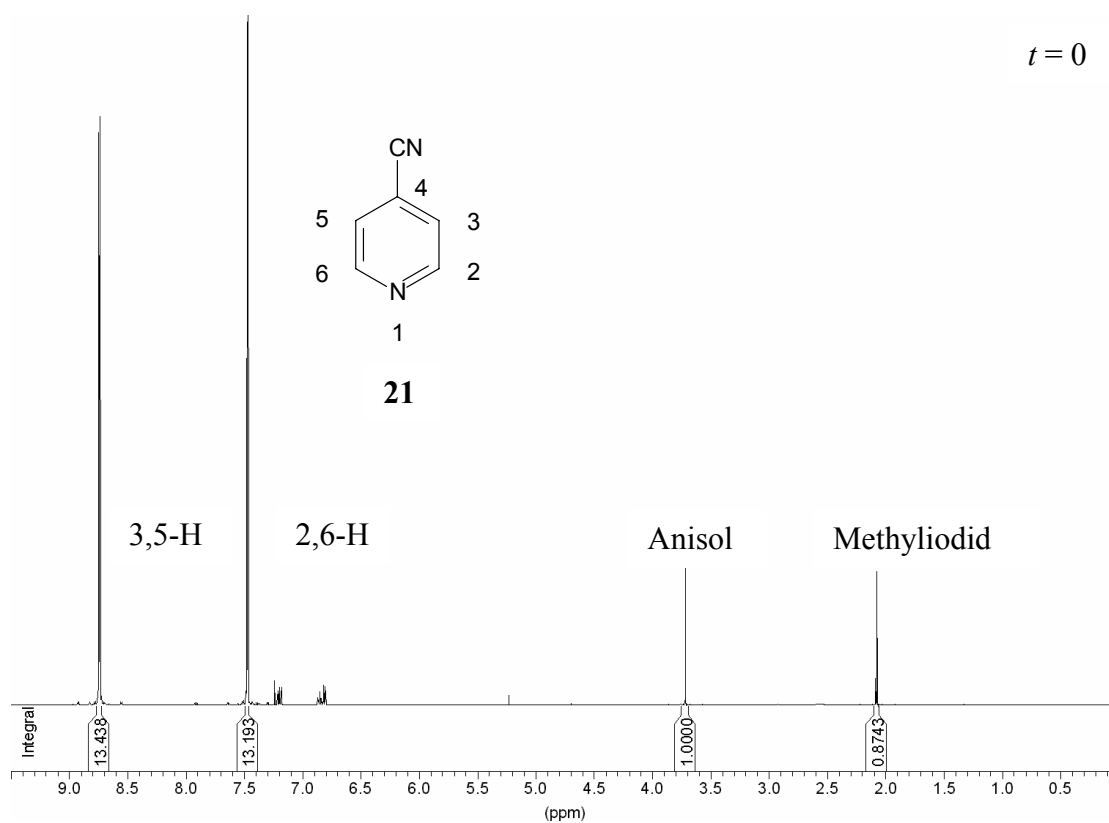


Abb. 2.134:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Menschutkin-Reaktion (bei  $t = 0$  und  $t = 35 \text{ Tage}$ ) von **21** mit Methyljodid bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ . **21** wurde im 26fachen molaren Überschuß eingesetzt.

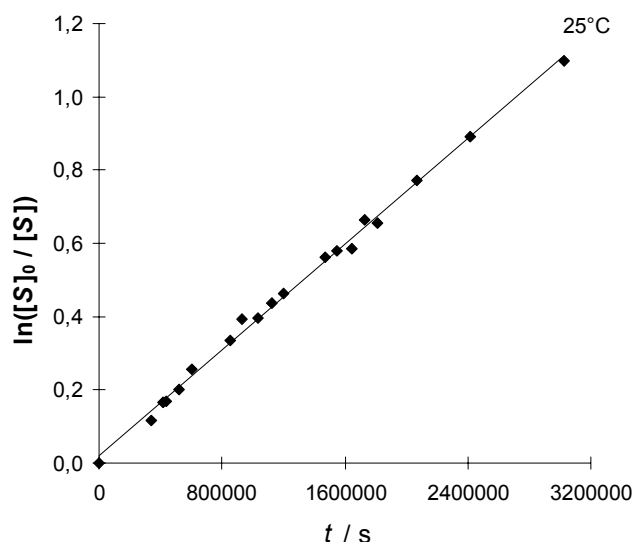


Abb. 2.135: Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen  $t$  zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Menschutkin-Reaktion von **21** mit **15** bei 25°C in  $\text{CDCl}_3$  (mit  $[S] = \mathbf{21}$ ).

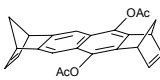
Die Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** verlief ohne Zugabe der molekularen Pinzette **7** sehr langsam. Bei 25°C wurde in etwa fünf Wochen ein Umsatz von etwa 70% erreicht. Folgende Geschwindigkeitskonstanten pseudo 1. Ordnung wurden erhalten:

Tab. 2.45: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (nach Gesetz pseudo 1. Ordnung) der Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1$ $/ 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{h}^{\text{b)}}$	$k^{\text{c)}}$ $/ 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
25	$3.61 \pm 0.05$	532	$4.24 \pm 0.10$
30	$7.34 \pm 0.02$	262	$8.61 \pm 0.04$
40	$16.1 \pm 0.04$	120	$18.9 \pm 0.08$
50	$25.9 \pm 0.04$	74	$30.4 \pm 0.08$

<sup>a)</sup>  $[\text{MeI}] = 3.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{21}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ , <sup>b)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Alkylierungsmittels, <sup>c)</sup> Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.

Tab. 2.46: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  (nach Gesetz pseudo 1. Ordnung) der Menschutkin-Reaktion von **21** mit **15** mit Diacetatspacer **26** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1 / 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{h}^{\text{b)}}$	$k^{\text{c)}$ $/ 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 <b>26</b>			
25	$3.39 \pm 0.02$	567	$3.98 \pm 0.04$
30	$5.81 \pm 0.03$	331	$6.82 \pm 0.06$
40	$16.0 \pm 0.07$	120	$18.8 \pm 0.14$
50	$27.7 \pm 0.09$	67	$32.5 \pm 0.18$

<sup>a)</sup>  $[\text{MeI}] = 3.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{2I}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{26}] = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  <sup>b)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Alkylierungsmittels, <sup>c)</sup> Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.

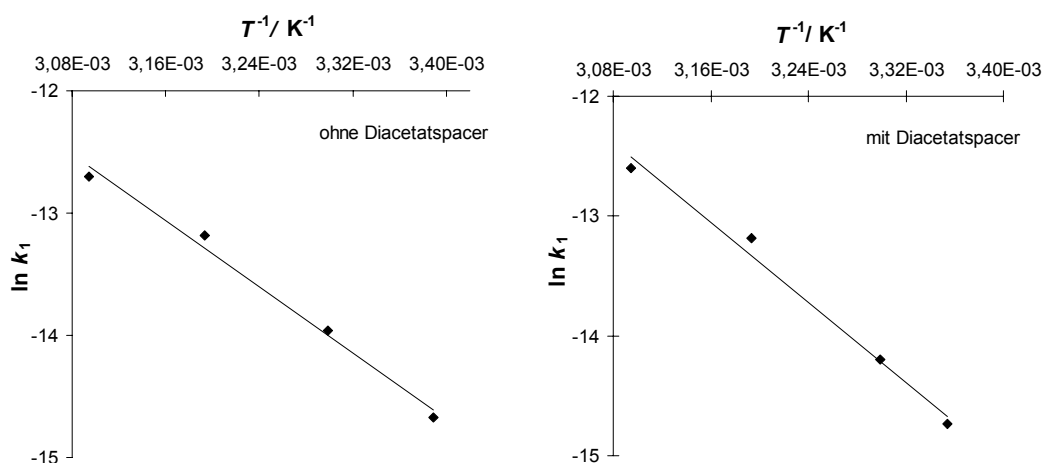


Abb. 2.136: Graphische Auftragung von  $\ln k_1$  gegen  $T^{-1}$  für die Systeme **21** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C mit und ohne **26**.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen Gl. 2.39 - Gl. 2.41, (S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

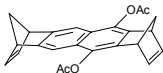
4-Cyanpyridin **21**

$$\log k_1 = (4.5 \pm 0.6) - (14.7 \pm 2.0) / 2.303 RT$$

**21** mit **26**

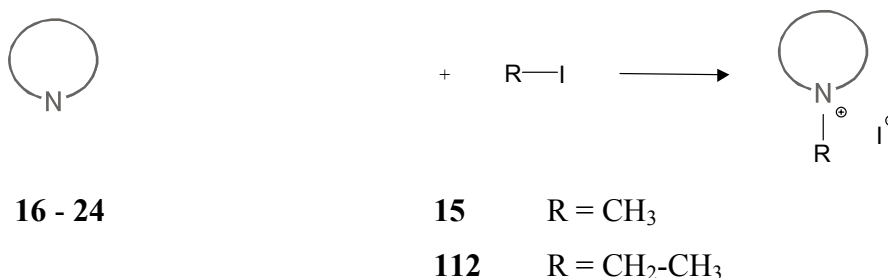
$$\log k_1 = (5.5 \pm 0.4) - (16.3 \pm 1.4) / 2.303 RT$$

Tab. 2.47: Aktivierungsparameter der Menshutkin-Reaktion von **21** mit **15** mit und ohne Diacetatspacer **26** in  $\text{CDCl}_3$ .

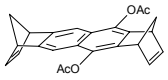
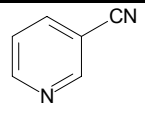
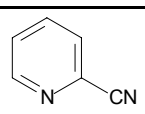
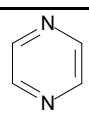
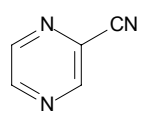
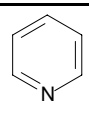
	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
(ohne)	$14.1 \pm 0.2$	$-40.0 \pm 6.4$	$26.6 \pm 0.1$
 <b>26</b>	$15.7 \pm 0.1$	$-35.0 \pm 4.6$	$26.6 \pm 0.1$

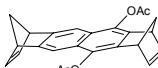
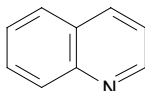
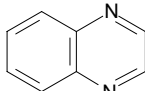
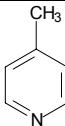
Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2.45 und Tab. 2.46 zeigt, daß die Geschwindigkeit der Menshutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** durch die Anwesenheit des Diacetatspacers **26** nicht signifikant beeinflußt wird. Beispielsweise ist bei  $25^\circ\text{C}$  die Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart des Diacetatspacers **26** sogar etwas langsamer ( $k = 3.98 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) als die ohne **26** ( $k = 4.24 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Ein Vergleich der Aktivierungsparameter zeigt, daß **26** auf die Größe der Gibbs-Aktivierungsenthalpie keine Wirkung zeigt.  $\Delta H^\ddagger_{\text{ohne}}$  und  $\Delta H^\ddagger_{\text{mit}}$  bzw.  $\Delta S^\ddagger_{\text{ohne}}$  und  $\Delta S^\ddagger_{\text{mit}}$  können im Rahmen der in Tab. 2.47 mitangegeben Fehlergrenzen als gleich angesehen werden.

Nach der gleichen Methode wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bzw.  $k$  der Menshutkin-Reaktion zwischen Methyljodid **15** und den anderen bereits vorgestellten Pyridinderivaten ermittelt:



Tab. 2.48: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (nach Gesetz pseudo 1. Ordnung) der Menschutkin-Reaktion der verschiedenen Pyridinderivate ( $[\text{Pyridinderivat}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ) mit Methyljodid **15** mit und ohne Diacetatspacer **26** ( $[\mathbf{26}] = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ) in  $\text{CDCl}_3$ .

Substrat	$T$ / °C	$k_I$ / $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ohne	$\tau_{1/2}$ / h <sup>a)</sup>	$k^b)$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	 <b>26</b> $k_I / 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ / h <sup>a)</sup>	$k^b)$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 <b>22<sup>c)</sup></b>	30	$2.71 \pm 0.10$	710	$3.18 \pm 0.08$	$2.98 \pm 0.09$	646	$3.50 \pm 0.08$
	40	$5.79 \pm 0.24$	332	$6.80 \pm 0.08$	$7.14 \pm 0.39$	270	$8.38 \pm 0.08$
	50	$14.2 \pm 0.13$	135	$16.7 \pm 0.08$	$14.8 \pm 0.06$	130	$17.4 \pm 0.08$
 <b>23<sup>d)</sup></b>	30	$0.65 \pm 0.01$	2985	$0.76 \pm 0.25$	$1.17 \pm 0.08$	1639	$1.37 \pm 0.06$
	40	$1.20 \pm 0.02$	1605	$1.41 \pm 0.05$	$1.46 \pm 0.10$	1321	$1.71 \pm 0.02$
	50	$1.63 \pm 0.06$	1179	$1.91 \pm 0.08$	$2.31 \pm 0.13$	835	$2.71 \pm 0.03$
 <b>17<sup>e)</sup></b>	25	$2.29 \pm 0.06$	842	$2.69 \pm 0.09$	$3.44 \pm 0.12$	559	$4.04 \pm 0.15$
	30	$3.84 \pm 0.14$	569	$4.51 \pm 0.18$	$5.50 \pm 0.24$	350	$6.46 \pm 0.27$
	40	$9.05 \pm 0.27$	213	$10.6 \pm 0.32$	$13.9 \pm 0.07$	139	$16.2 \pm 0.08$
	50	$28.9 \pm 0.12$	66	$33.9 \pm 0.23$	$26.8 \pm 0.14$	72	$31.4 \pm 0.18$
 <b>18<sup>f)</sup></b>	25	$0.25 \pm 0.02$	7763	$0.32 \pm 0.15$	$0.42 \pm 0.03$	4560	$0.50 \pm 0.03$
	30	$0.38 \pm 0.01$	5054	$0.45 \pm 0.08$	$0.63 \pm 0.03$	3057	$0.74 \pm 0.08$
	40	$0.68 \pm 0.03$	2847	$0.80 \pm 0.41$	$0.97 \pm 0.04$	1983	$1.14 \pm 0.04$
	50	$1.36 \pm 0.07$	1420	$1.60 \pm 0.96$	$1.59 \pm 0.06$	1208	$1.87 \pm 0.06$
 <b>16<sup>g)</sup></b>	25	$591 \pm 6$	3.3	$694 \pm 8$	$453 \pm 8$	4.3	$532 \pm 9$
	30	$868 \pm 5$	2.2	$1019 \pm 11$	$706 \pm 12$	2.7	$829 \pm 15$
	40	$1937 \pm 7$	1.0	$2273 \pm 9$	$1641 \pm 6$	1.2	$1926 \pm 12$
	50	$4648 \pm 9$	0.4	$5455 \pm 18$	$3490 \pm 9$	0.6	$4096 \pm 18$

Substrat	$T$ / °C	$k_I$ / $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  ohne	$\tau_{1/2}$ / h <sup>a)</sup>	$k^{\text{b)}$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	 <b>26</b>	$k_I / 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2}$ / h <sup>a)</sup>	$k^{\text{b)}$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 <b>19<sup>h)</sup></b>	25	$117 \pm 3$	16	$137 \pm 4$	$113 \pm 1$	17	$133 \pm 2$	
	30	$163 \pm 8$	12	$191 \pm 11$	$176 \pm 6$	11	$207 \pm 9$	
	40	$383 \pm 7$	5	$450 \pm 14$	$471 \pm 2$	4	$553 \pm 5$	
	50	$891 \pm 12$	2	$1046 \pm 15$	$910 \pm 11$	2	$1068 \pm 14$	
 <b>20<sup>i)</sup></b>	25	$2.84 \pm 0.12$	678	$3.33 \pm 0.11$	$3.05 \pm 0.16$	631	$3.58 \pm 0.21$	
	30	$4.13 \pm 0.08$	465	$4.85 \pm 0.07$	$4.13 \pm 0.27$	466	$4.85 \pm 0.36$	
	40	$7.79 \pm 0.34$	247	$9.14 \pm 0.36$	$7.50 \pm 0.38$	257	$8.80 \pm 0.41$	
	50	$14.1 \pm 0.34$	136	$16.6 \pm 0.42$	$13.9 \pm 0.38$	138	$16.3 \pm 0.42$	
 <b>24<sup>j)</sup></b>	25	$1267 \pm 8$	1.5	$1487 \pm 9$				
	30	$1762 \pm 3$	1.1	$2068 \pm 5$				
	40	$4028 \pm 8$	0.5	$4727 \pm 11$				
	50	$9441 \pm 9$	0.2	$11081 \pm 14$				

<sup>a)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Alkylierungsmittels, <sup>b)</sup> Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung, <sup>c)</sup>  $[MeI] = 3.15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>d)</sup>  $[MeI] = 3.02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>e)</sup>  $[MeI] = 2.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>f)</sup>  $[MeI] = 3.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>g)</sup>  $[MeI] = 3.26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>h)</sup>  $[MeI] = 3.26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>i)</sup>  $[MeI] = 3.26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , <sup>j)</sup>  $[MeI] = 4.03 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Ein Vergleich der in Tab. 2.48 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der verschiedenen Pyridinderivate mit Methyljodid **15** zeigt, daß Moleküle mit einer höheren Elektronendichte am reaktiven Stickstoffatom, die durch z.B. elektronenschiebende Gruppen, wie Methylgruppen gewährleistet wird, etwa hundertfach schneller verlaufen als diejenigen der Pyridinderivate, deren Elektronendichte durch Cyangruppen oder weitere Stickstoffatome herabgesetzt ist. Der nucleophile Angriff des positiv polarisierten Kohlenstoffatoms des Methyljodids auf das Stickstoffatom wird somit erschwert. Anhand der Reaktionen der an verschiedenen Positionen substituierten Cyanpyridine wird dies verdeutlicht, da die Nähe der Cyangruppe zum Stickstoffatom entscheidend für die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Ohne Zugabe der molekularen Pinzette verlief die Reaktion von 2-Cyanpyridin **23** mit Methyljodid **15** im Vergleich zur Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit **15** etwa um einen Faktor 10 und der von 3-Cyanpyridin **22** mit **15** etwa um einen Faktor 2 langsamer. Grund für die sehr langsame Reaktion von 2-Cyanpyridin **23** mit **15** ist die Cyangruppe, die dem Stickstoffatom direkt benachbart ist. Dem Reaktionszentrum wird aufgrund des (-)-M- und (-)-I-Effekts der

Cyangupe Elektronendichte entzogen, so daß der Angriff von Methylodid **15** erschwert wird. Hinzu kommt die sterische Hinderung, die durch die funktionelle Gruppe in 2-Position hervorgerufen wird. Dies wird auch für die Reaktion von 2-Cyanpyrazin **18** mit Methylodid **15** gefunden.

Auch die Reaktionen von Pyridin **16** und Pyrazin **17** bzw. Chinolin **19** und Chinoxalin **20** mit Methylodid **15** zeigen einen ähnlichen Trend. Hier wird die Elektronendichte am reaktiven Stickstoffatom durch die Anwesenheit eines zweiten Stickstoffatoms deutlich herabgesetzt und somit der Angriff von Methylodid verlangsamt.

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Reaktionen mit und ohne Diacetatspacer **26** zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt wird.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen (Gl. 2.39 - Gl. 2.41, S. 176) die Aktivierungsparameter (graphische Auftragung, siehe Kapitel 5.7.3, S. 365 ff).

Arrhenius-Gleichungen für die Menschutkin-Reaktion mit den Substraten:

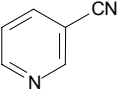
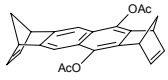
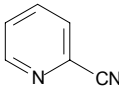
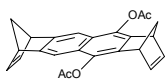
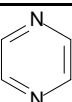
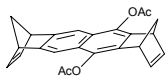
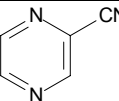
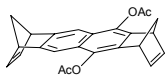
2-Cyanpyridin <b>23</b>	$\log k = -(0.6 \pm 0.2) - (8.9 \pm 1.6) / 2.303 RT$
<b>23</b> , mit <b>26</b>	$\log k = -(2.1 \pm 0.4) - (6.5 \pm 1.4) / 2.303 RT$
3-Cyanpyridin <b>22</b>	$\log k = (4.8 \pm 0.8) - (15.6 \pm 0.5) / 2.303 RT$
<b>22</b> mit <b>26</b>	$\log k = (5.1 \pm 0.9) - (16.1 \pm 1.1) / 2.303 RT$
Pyrazin <b>17</b>	$\log k = (7.4 \pm 0.5) - (19.1 \pm 1.1) / 2.303 RT$
<b>17</b> mit <b>26</b>	$\log k = (5.2 \pm 0.4) - (15.8 \pm 0.7) / 2.303 RT$
2-Cyanpyrazin <b>18</b>	$\log k = (1.5 \pm 0.2) - (12.3 \pm 0.4) / 2.303 RT$
<b>18</b> mit <b>26</b>	$\log k = -(0.2 \pm 0.1) - (9.8 \pm 0.6) / 2.303 RT$
Pyridin <b>16</b>	$\log k = (6.5 \pm 0.6) - (14.7 \pm 2.0) / 2.303 RT$
<b>16</b> mit <b>26</b>	$\log k = (7.2 \pm 0.4) - (15.6 \pm 1.4) / 2.303 RT$
Chinolin <b>19</b>	$\log k = (7.0 \pm 0.6) - (16.2 \pm 0.8) / 2.303 RT$
<b>19</b> mit <b>26</b>	$\log k = (7.0 \pm 0.5) - (15.7 \pm 0.8) / 2.303 RT$

Chinoxalin **20**  $\log k = (2.5 \pm 0.3) - (12.2 \pm 0.2) / 2.303 RT$


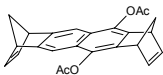
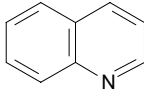
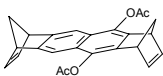
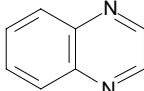
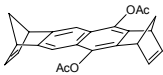

**20** mit **26**  $\log k = (2.0 \pm 0.3) - (11.6 \pm 0.2) / 2.303 RT$

4-Picolin **24**  $\log k = (7.5 \pm 0.8) - (15.5 \pm 0.6) / 2.303 RT$

Tab. 2.49: Aktivierungsparameter der Menschutkin-Reaktion der verschiedenen Pyridinderivate mit Methyljodid **15** mit und ohne Acetatspacer **26** bei 25 - 50°C in CDCl<sub>3</sub>.

Substrat	Zusatz	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
	(ohne)	15.0 ± 0.6	-38.6 ± 3.5	27.1 ± 0.2
<b>22</b>		15.5 ± 0.5	-37.3 ± 3.4	27.2 ± 0.2
	(ohne)	8.3 ± 1.6	-63.5 ± 5.1	28.2 ± 0.2
<b>23</b>		5.9 ± 1.5	-70.4 ± 4.7	28.0 ± 0.2
	(ohne)	18.5 ± 1.1	-27.0 ± 3.7	26.9 ± 0.1
<b>17</b>		15.2 ± 0.7	-36.6 ± 2.3	26.6 ± 0.1
	(ohne)	30.2 ± 0.5	-52.9 ± 1.7	27.3 ± 0.2
<b>18</b>		27.9 ± 0.6	-61.3 ± 2.1	27.9 ± 0.1



Substrat	Zusatz	$\Delta H^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ / cal · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ / kcal · mol <sup>-1</sup>
	(ohne)	15.2 ± 0.5	-27.1 ± 1.7	23.6 ± 0.1
<b>16</b>		15.0 ± 0.1	-27.9 ± 0.4	23.7 ± 0.1
	(ohne)	15.1 ± 0.6	-30.7 ± 2.0	24.6 ± 0.1
<b>19</b>		15.6 ± 0.8	-28.8 ± 2.6	24.5 ± 0.1
	(ohne)	11.6 ± 0.2	-49.7 ± 0.6	26.9 ± 0.1
<b>20</b>		11.0 ± 0.2	-51.3 ± 0.7	26.9 ± 0.1
	(ohne)	14.9 ± 0.6	-26.2 ± 2.1	23.0 ± 0.1
<b>24</b>				

Wie schon für die Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** gefunden, wird die Gibbs-Aktivierungsenthalpie auch für die Reaktionen der Pyridinderivate **16 - 23** mit Methyljodid **15** von der Gegenwart des Diacetatspacers **26** nicht nennenswert beeinflusst. Größere Unterschiede zwischen der jeweiligen Reaktion mit oder ohne Zusatz von **26** beobachtet man bei den aus der Temperaturabhängigkeit der  $k$ -Werte ermittelten Aktivierungsenthalpien und -entropien. Dies ist sicherlich auf das geringe Temperaturintervall und auf die Ungenauigkeit der NMR-Analysen zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind die Aktivierungsentropien ausnahmslos stark negativ. Beispielsweise beträgt die Aktivierungsentropie der Methylierung von 4-Cyanpyridin **21** mit Ethyljodid **112**  $\Delta S^\ddagger = -34 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (25°C, Acetonitril), für die Reaktion von **21** mit Methyljodid **15** wird für  $\Delta S^\ddagger$  ein ähnlich negativer Wert gefunden.<sup>[168]</sup> Für die Reaktion von Pyridin **16** mit Methyljodid **15** in verschiedenen Lösungsmittelgemischen aus Acetonitril und Methanol werden ebenfalls negative Werte erhalten, die um  $\Delta S^\ddagger = -30 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  liegen.<sup>[169]</sup> Als nächstes wurde der Einfluß der Diacetoxypinazette **7** auf die hier vorgestellte Methylierung untersucht.

#### 2.4.3.4.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** nach der Michaelis-Menten-Kinetik in Gegenwart von **7**

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Alkylierung in Gegenwart der molekularen Pinzette **7**, die im Verhältnis von etwa 1:1 zum Alkylierungsmittel eingesetzt wurde, wurde analog zur *Retro*-Diels-Reaktion von **12** (siehe 2.4.2.6, S. 186) folgendes Reaktionsschema angenommen:

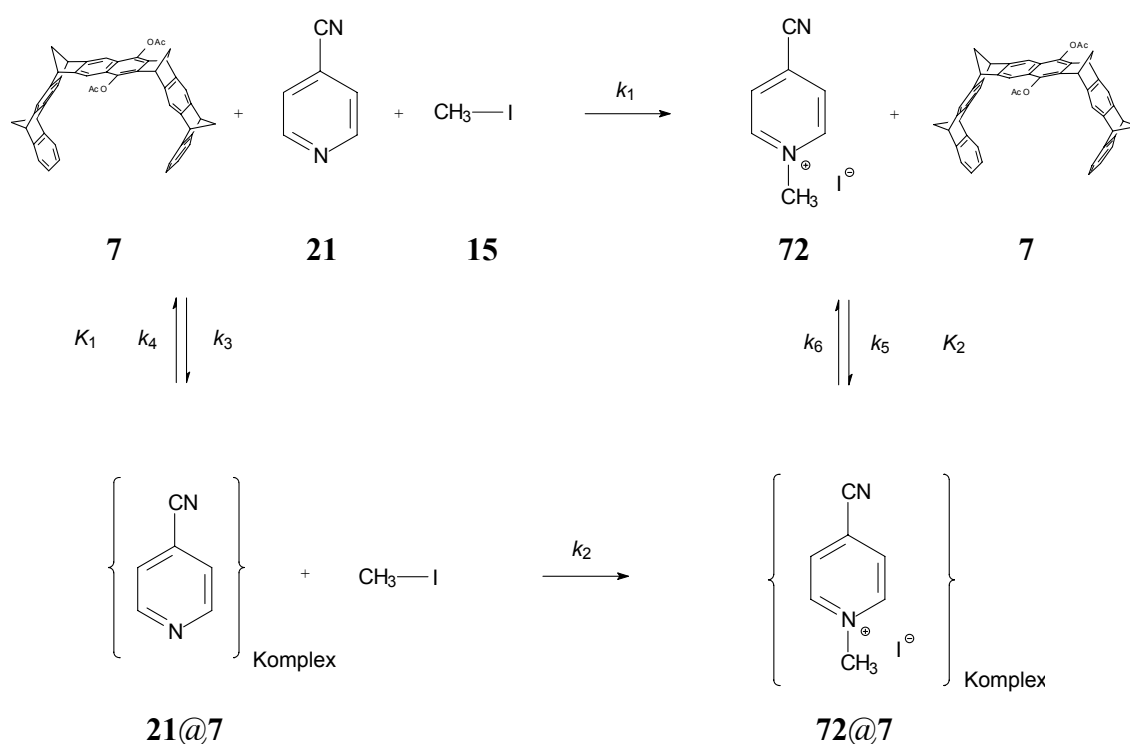


Abb. 2.137: Reaktionsschema der Menschutkin-Reaktion von **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7**.

Daraus resultieren folgende Differentialgleichungen:

$$\frac{d[\text{MeI}]}{dt} = -k_1 \cdot [\text{Cy}] \cdot [\text{MeI}] \quad \text{Gl. 2.64}$$

$$K_1 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[\text{Cy@W}]}{[\text{Cy}] \cdot [\text{W}]} \quad \text{Gl. 2.65}$$

$$K_2 = \frac{k_5}{k_6} = \frac{[P@W]}{[P] \cdot [W]} \quad \text{Gl. 2.66}$$

$$\frac{d[MeI]}{dt} = -k_2 \cdot [Cy@W] \cdot [MeI] \quad \text{Gl. 2.67}$$

[Cy] = 4-Cyanpyridin **21**

[W] = Diacetoxypinzette **7**

[P] = *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72**

[Cy@W] = Komplex aus Diacetoxypinzette **7** mit 4-Cyanpyridin **21**

Bereits bekannt sind die beiden Assoziationskonstanten,  $K_1$  und  $K_2$ . Die Berechnung von  $k_1$ , wurde im vorherigen Kapitel (siehe Kapitel 2.4.3.4, S. 217) beschrieben.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2.138, S. 230) konnte nur das Signal des komplexierten Anteils des entstandenen Produkts **72** (3.9 ppm) detektiert werden. Die Konzentration des unkomplexierten Produkts hingegen war zu gering, um diese im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nachweisen zu können. Mit Hilfe des Vergleichs des in Abb. 2.44, (S. 70) gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Komplexes **72@7** lassen sich die breiten Signal bei  $\delta = 6.2$  und 7.6 ppm (\*) den Protonen 2a, 6a-H und 3a, 5a-H von komplexiertem **72** zuordnen. Der unkomplexierte Teil des Produkts kann rein rechnerisch nach Gleichung Gl. 2.64 bestimmt werden:

$$[G]^* = \frac{[WG]_p}{K_a \cdot ([W]_0 - [WG]_E - [WG]_p)} \quad \text{Gl. 2.68}$$

$[G]^*$  = nicht komplexierter Gast

$[W]_0$  = Gesamtkonzentration der Diacetoxypinzette **7**

$[WG]_E$  = Konzentration des Komplexes mit 4-Cyanpyridin **21**

$[WG]_p$  = Konzentration des Komplexes mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72**

Die folgende Abbildung zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zu Beginn, nach acht und nach 16 Stunden der kinetischen Untersuchung der Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7** bei 25°C in  $\text{CDCl}_3$ :

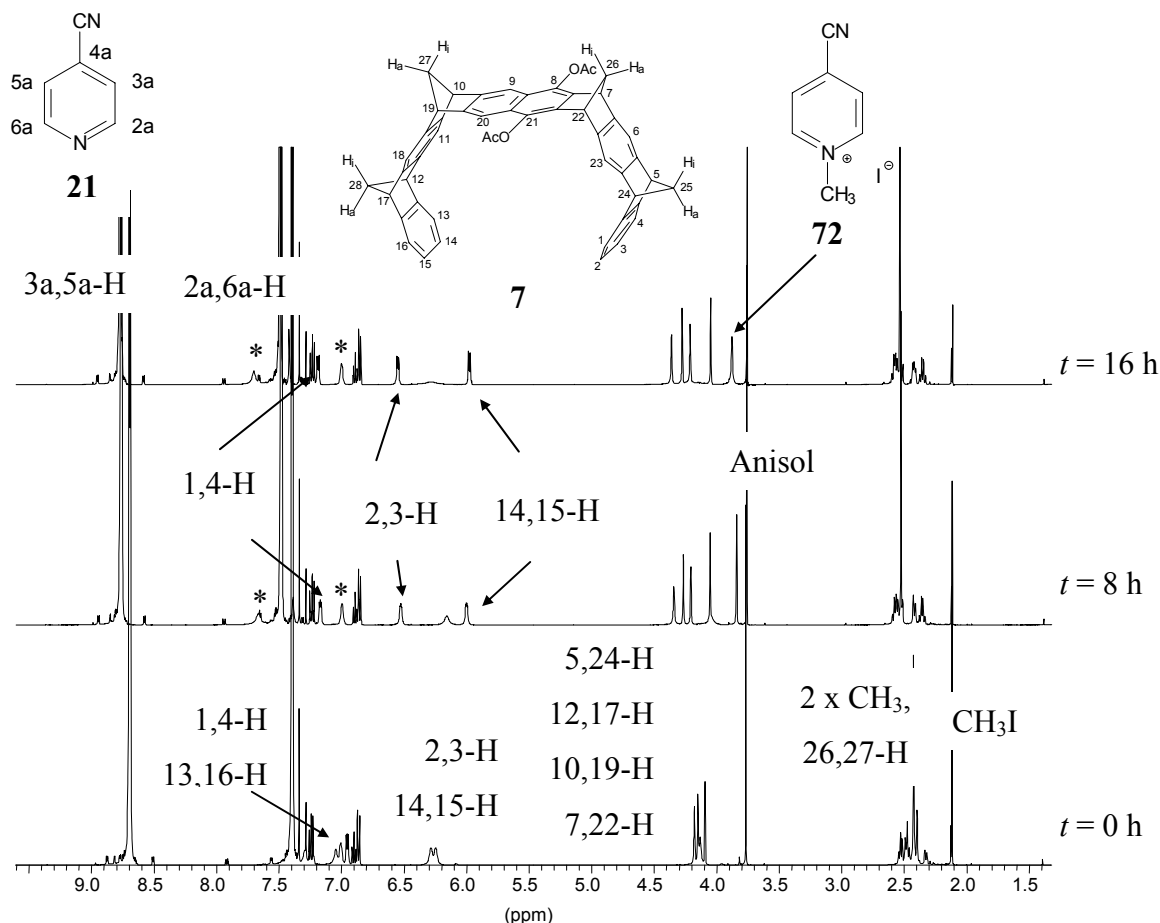


Abb. 2.138: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** zu verschiedenen Reaktionszeiten (*t* = 0, 8 und 16 Stunden) der kinetischen Untersuchung bei 30°C in CDCl<sub>3</sub>. (Die Signale der Protonen 13- und 16-H werden von denen des 4-Cyanpyridins **21** und Anisols bei etwa 7.4 ppm überlagert. Die Signale bei  $\delta$  = 6.2 und 7.0 ppm können der komplexierten Pinzette **7@21** (2,3-H bzw. 14,15-H) zugeordnet werden. Sobald das Salz **72** entstanden ist, das mit **7** einen sehr stabilen Komplex bildet, kommt es zur weiteren Aufspaltung der Signale.)

Zunächst wurde versucht, die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  für die Reaktion in Gegenwart von **7** ebenso wie bei der unkatalysierten Reaktion, nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz pseudo 1. Ordnung zu berechnen. Weder das vorgelagerte Gleichgewicht aus molekularer Pinzette, Substrat und Komplex (siehe Abb. 2.137, S. 228) noch die Produktinhibierung durch die Bildung des Komplexes von der Diacetoxypinzette **7** mit *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72** wurden hierbei berücksichtigt.

Anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde bereits festgestellt, daß sich die Signale des Produkts **72** in Gegenwart von **7** weit verschoben hatten, was auf einen starken Komplex der molekularen Pinzette **7** mit **72** hindeutet. Auch die Brückenkopfsignale (4.1 - 4.4 ppm) von **7** spalteten sehr weit auf (Abb. 2.138, S. 230). Der Grund hierfür ist die starke Assoziation von **72** durch die molekulare Pinzette **7**. Auffällig war, daß sich **72** in Gegenwart von **7** in Chloroform lösen ließ, während es in Abwesenheit von **7** aus diesem Lösungsmittel auskristallisierte.

Die Signale bei  $\delta = 7.4$  und  $8.7$  ppm werden dem 4-Cyanpyridin **21** zugeordnet. Das Signal von Methyljodid **15** liegt bei  $\delta = 2.0$  ppm. Die Abnahme seiner Intensität wird gegen den internen Standard Anisol ( $\delta = 3.8$ ) gemessen. Bei  $\delta = 3.9$  ppm befindet sich das Signal der Methylgruppe des entstandenen Produkts **72**. Anhand der Aufspaltung der Pinzettensignale erkennt man, daß sich im Laufe der Reaktion der Komplex **72@7** bildet, da freie und komplexierte Pinzette nebeneinander vorliegen.

Wie im vorangegangenen Kapitel 2.4.2.6, (S. 186) bereits beschrieben, ist für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  entscheidend, daß das vorgelagerte Gleichgewicht (siehe Abb. 2.137, S. 228) und eine mögliche Produktinhibierung durch Komplexbildung des Produkts mit der molekularen Pinzette berücksichtigt wird. **7** wird jedoch bei der Menschutkin-Reaktion durch die Bildung des stabilen Komplexes **7@72** kontinuierlich entzogen, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion erheblich abnimmt. In der folgenden Abbildung wird dies anhand eines Beispiels verdeutlicht. Hier wird  $\ln([S]_0 / [S])$  der Methyljodid-Konzentration gegen die Zeit  $t$  bei  $25^\circ\text{C}$  aufgetragen:

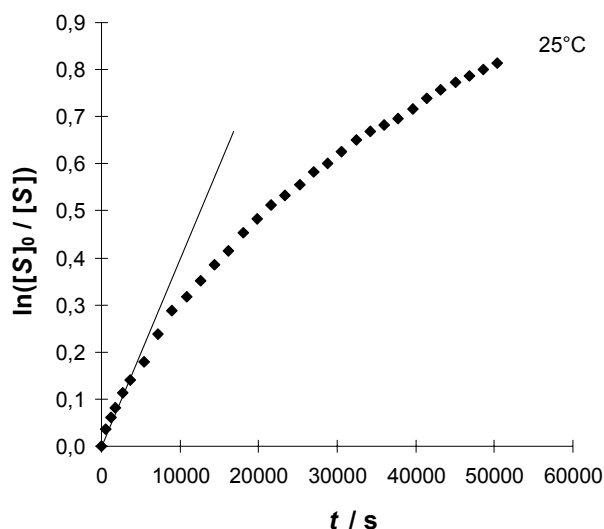
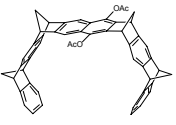


Abb. 2.139: Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen  $t$  zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Menshutkin-Reaktion von **21** mit **15** in Gegenwart von **7** bei 25°C in  $\text{CDCl}_3$  (mit  $[S]$  = Methyljodid **15**).

Lediglich die Steigung der Ausgleichsgeraden durch die ersten fünf Werte könnte in etwa die Geschwindigkeit der Reaktion wiedergeben (Anfangsreaktionsgeschwindigkeit). Die Assoziation des Produkts *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72** durch die Diacetoxypinzette **7**, also die Produktinhibierung, bewirkte neben der Konzentrationsabnahme des Edukts **21** mit fortschreitender Reaktionszeit eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Aus der linearen Extrapolation der Anfangsgeschwindigkeiten wurden die in Tab. 2.50 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Menshutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7** erhalten. Der Vergleich mit den  $k$ -Werten, die für dieselbe Reaktion ohne Zusatz von **7** erhalten wurden, macht bereits deutlich, daß die Pinzette **7** eine starke Beschleunigung der Methylierung von 4-Cyanpyridin **21** bewirkt.

Tab. 2.50: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (nach Gesetz pseudo 1. Ordnung) der Menschutkin-Reaktion von **21** mit **15** in Gegenwart von **7** in  $\text{CDCl}_3$ .<sup>a)</sup>

$T / ^\circ\text{C}$	$k_1 / 10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$\tau_{1/2} / \text{h}^{\text{b)}}$	$k^{\text{c)}$ $/ 10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
			
25	$380 \pm 22$	5.1	$446 \pm 28$
30	$490 \pm 21$	3.9	$575 \pm 31$
40	$930 \pm 40$	2.1	$1091 \pm 45$
50	$1460 \pm 81$	1.3	$1714 \pm 95$

<sup>a)</sup>  $[\text{MeI}] = 3.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{21}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\text{7}] = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  <sup>b)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Alkylierungsmittels, <sup>c)</sup> Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung.

Da das Geschwindigkeitszeitgesetz pseudo 1. Ordnung jedoch nicht den vollständigen kinetischen Verlauf der Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** beschreibt (siehe Abb. 2.139, S. 232), werden die Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion, wie auch schon am Beispiel der *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** gezeigt, nach der Michaelis-Menten-Kinetik berechnet. Hierbei wird das vorgelagerte Gleichgewicht durch die Assoziationskonstante  $K_a$  berücksichtigt:

$$-\frac{d[\text{MeI}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Kat}]_0 \cdot \frac{[\text{MeI}]}{\frac{1}{K_a} + [\text{MeI}]} \quad \text{Gl. 2.50}$$

$k_2$  = gesuchte Geschwindigkeitskonstante

$[\text{Kat}]_0$  = Ausgangskonzentration der Diacetoxypinzette **7**

$[\text{MeI}]$  = Konzentration von Methyljodid

$K_a$  = Assoziationskonstante von 4-Cyanpyridin **21**

Unter Anwendung von Gl. 2.50, (S. 189) wurde versucht, die Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion zu berechnen. Hierbei zeigte sich jedoch keine Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Werten, was durch Abb. 2.140 verdeutlicht wird.

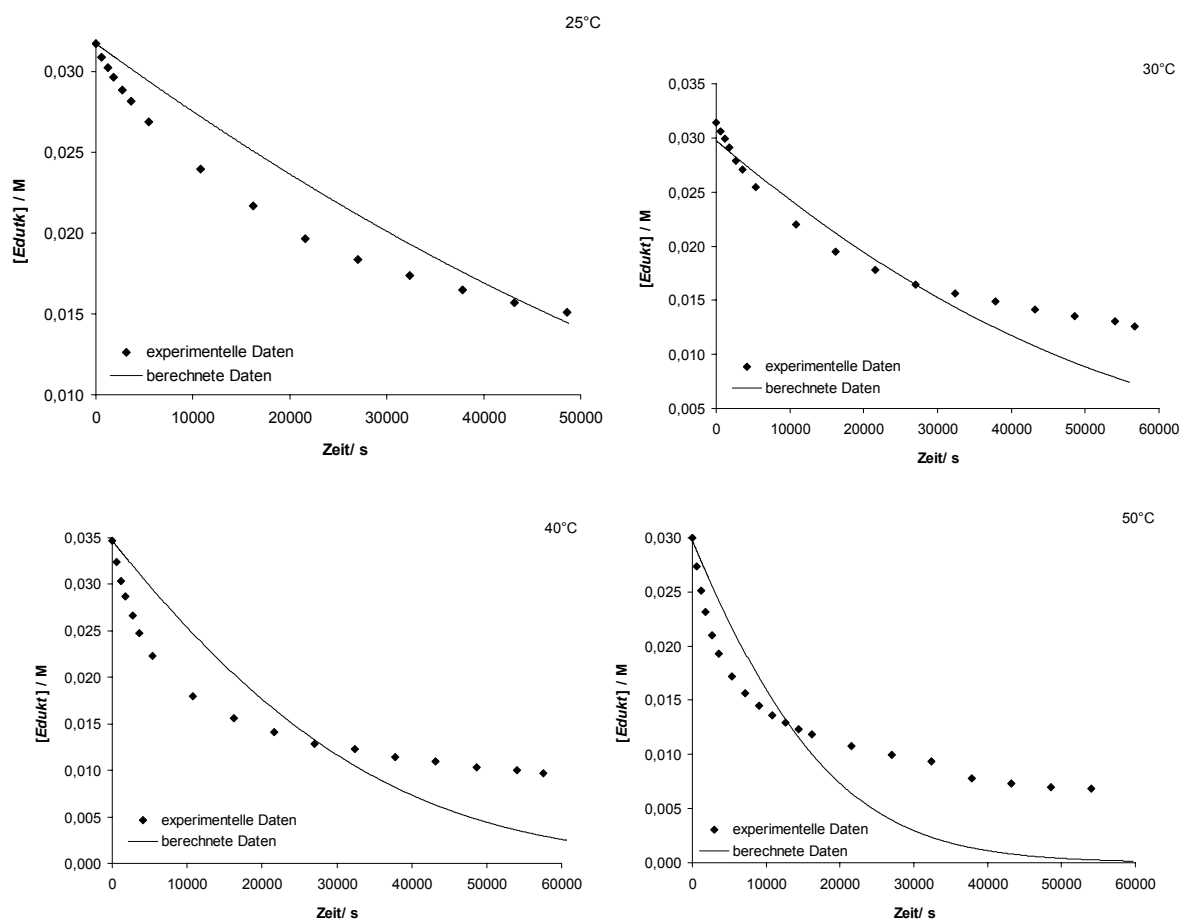


Abb. 2.140: Gemessene Konzentrationen (♦) und simulierte Konzentrationen nach Gl. 2.50.

Die Pyridiniumsalze bilden mit der Pinzette **7** sehr stabile Komplexe, so daß die Konzentration der Pinzette **7** durch die Komplexbildung mit dem Pyridiniumsalz **72** im Zuge der Reaktion immer geringer wird und somit zur Beschleunigung der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Hier tritt Produktinhibierung des „Katalysators“ auf.

Daher mußte das Modell angewendet werden, das die Produktinhibierung bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  berücksichtigt.

Liegt eine kompetitive Produktinhibierung vor, so konkurriert im vorliegenden Fall das Produkt *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **72** mit dem Substrat 4-Cyanpyridin **21** um die Bindung an das aktive Zentrum der molekularen Pinzette **7**, von der **72** jedoch nicht weiter umgesetzt werden kann.<sup>[57]</sup> Die Gleichung für die Michaelis-Menten-Kinetik wird um diesen Term, der die Produktinhibierung beinhaltet, erweitert, gleichzeitig wird auch die parallel ablaufende unkatalysierte Reaktion mitberücksichtigt:



$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 \cdot [Kat]_0 \cdot \frac{[S]}{\frac{1}{K_a} \cdot \left(1 + \frac{[P]}{K_{I,P}}\right) + [S]} + k_1 \cdot [S] \quad \text{Gl. 2.59}$$

$k_2$  = gesuchte Geschwindigkeitskonstante

$[Kat]_0$  = Ausgangskonzentration des Katalysators (Pinzette)

$[S]$  = Konzentration von Methyljodid **15**

$[P]$  = Konzentration des Produkts *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

$K_a$  = Assoziationskonstanten der Pyridinderivate bei der Komplexbildung durch **7**

$K_{i,P}$  = Assoziationskonstante des Produkts **72**

$k_1$  = gemessene Geschwindigkeitskonstante der unkatalysierten Reaktion

Um die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  zu ermitteln, wurde die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen von Substrat und Produkt berechnet und an die experimentellen Daten durch Veränderung von  $k_2$  angepaßt. Das Fehlersummenquadrat der Differenz zwischen allen experimentell ermittelten und berechneten Konzentrationen wurde mittels iterativer Anpassung von  $k_2$  minimiert. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ , unabhängig vom gewählten Modell, wird in Kapitel 2.4.2.6.1, (ab S. 189 detaillierte Beschreibung) aufgeführt. So ergibt sich ein Wert für  $k_2$ , mit dem der durch Integration der Differentialgleichung berechnete Konzentrationsverlauf mit dem experimentell bestimmten am besten übereinstimmt.

Für die Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** bei 40°C wurden folgende Werte erhalten:

Tab. 2.51: Experimentelle und berechnete Daten der Umsetzung von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** bei 25°C in CDCl<sub>3</sub> in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7**.

$t / s$ <sup>a)</sup>	$\Delta t / s$ <sup>b)</sup>	$[S]_{exp} / M$ <sup>c)</sup>	$[S]_{ber} / M$ <sup>d)</sup>	$[P]_{ber} / M$	$d[S] / dt$ <sup>e)</sup>	$\Delta[S(t_x)] / M$ <sup>f)</sup>	$\delta$ <sup>g)</sup>
0			3.25 E-02	0			
1	1		3.25E-02	8.17E-05	8.17E-05	8.17E-05	
2	1		3.24E-02	1.08E-04	2.66E-05	2.66E-05	
3	1		3.24E-02	1.30E-04	2.18E-05	2.18E-05	
4	1		3.24E-02	1.49E-04	1.90E-05	1.90E-05	
5	1		3.24E-02	1.66E-04	1.71E-05	1.71E-05	
6	1		3.24E-02	1.82E-04	1.56E-05	1.56E-05	
7	1		3.23E-02	1.96E-04	1.45E-05	1.45E-05	
8	1		3.23E-02	2.10E-04	1.36E-05	1.36E-05	
9	1		3.23E-02	2.23E-04	1.29E-05	1.29E-05	
10	1		3.23E-02	2.35E-04	1.22E-05	1.22E-05	
11	1		3.23E-02	2.47E-04	1.17E-05	1.17E-05	
12	1		3.23E-02	2.58E-04	1.12E-05	1.12E-05	
13	1		3.23E-02	2.69E-04	1.08E-05	1.08E-05	
14	1		3.23E-02	2.79E-04	1.04E-05	1.04E-05	
<hr/>							
580			3.07E-02	1.87E-03	1.61E-06	1.61E-05	
590	10		3.07E-02	1.89E-03	1.59E-06	1.59E-05	
600	10	3.38E-02	3.06E-02	1.90E-03	1.58E-06	1.58E-05	9.92E-
<hr/>							
1180			2.99E-02	2.66E-03	1.11E-06	1.11E-05	
1190	10		2.99E-02	2.67E-03	1.10E-06	1.10E-05	
1200	10	3.31E-02	2.99E-02	2.68E-03	1.10E-06	1.10E-05	1.05E-
<hr/>							
1780			2.93E-02	3.25E-03	8.88E-07	8.88E-06	
1790	10		2.93E-02	3.26E-03	8.85E-07	8.85E-06	
1800	10	3.25E-02	2.93E-02	3.27E-03	8.82E-07	8.82E-06	1.01E-
<hr/>							
48500			1.79E-02	1.46E-02	1.21E-07	1.21E-05	
48600	100	1.65E-02	1.79E-02	1.46E-02	1.21E-07	1.21E-05	1.90E-
48700	100		1.79E-02	1.47E-02	1.21E-07	1.21E-05	

<sup>a)</sup> Reaktionszeit, <sup>b)</sup> Zeitintervall zur nächsten Berechnung, <sup>c)</sup> experimentell ermittelte Konzentration des Edukts **15**, <sup>d)</sup> berechnete Konzentration des Edukts **15**, <sup>e)</sup> Reaktionsgeschwindigkeit, <sup>f)</sup> infinitesimale Konzentrationsänderung, <sup>g)</sup> Fehlersummenquadrat, Differenz von Spalte (<sup>d)</sup>-<sup>c</sup>)<sup>2</sup>. Die Tabelle gibt nur einen Teil der zur Berechnung vorliegenden Daten wieder. (E-02 steht für 10<sup>-2</sup>, etc.)

In der folgenden Grafik ist die Konzentration des Edukts gegen die Zeit  $t$  aufgetragen:

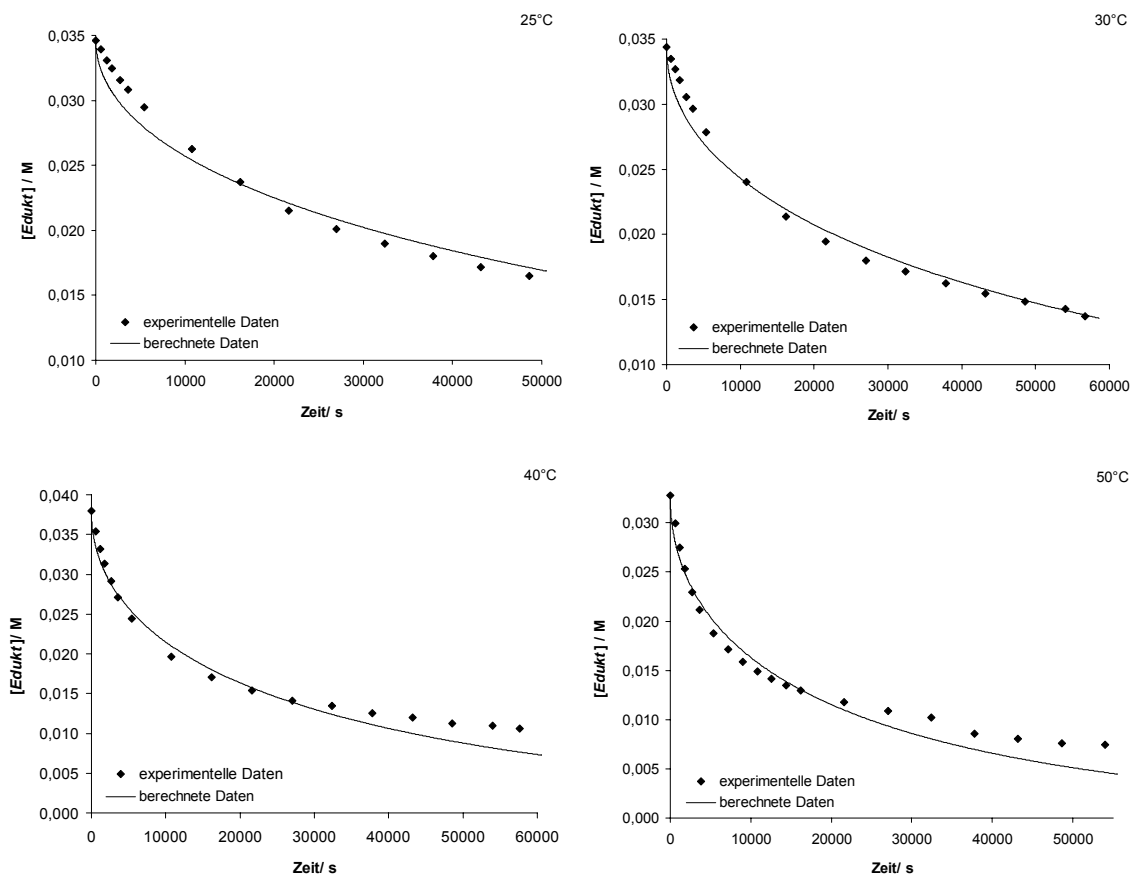


Abb. 2.141: Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Abhängigkeit der Zeit  $t$  in Gegenwart der Diacetoxyvinzette **7** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$ .

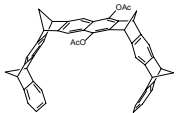
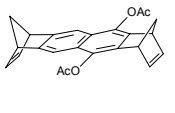
Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  für den Temperaturbereich von 25 - 50°C wurden folgende Parameter verwendet:

$$\begin{aligned}
 \text{bekannt: } K_a &= 28 \text{ M}^{-1} (25, 30^\circ\text{C}), 25 \text{ M}^{-1} (40^\circ\text{C}), 18 \text{ M}^{-1} (50^\circ\text{C}). \\
 K_{i,P} &= 55000 \text{ M}^{-1} \text{ (wurde als temperaturunabhängig angenommen, da das Gleichgewicht in jedem Fall vollständig auf der Seite des Komplexes liegt).} \\
 [7]_0 &= 3.14 \text{ mM}
 \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Werten ist gut. Die Veränderung der Konzentration von Methyljodid **15** mit der Zeit  $t$  kann mit der Michaelis-Menten-Kinetik unter Berücksichtigung der kompetitiven Produktinhibierung gut beschrieben werden. Bei höheren Temperaturen werden höhere Abweichungen der experimentellen von

den berechneten Werten gefunden, da hier die temperaturabhängige Assoziationskonstante  $K_a$  eingeht und die Konzentration an Methyljodid nicht exakt ermittelt werden konnte. Die kompetitive Hemmung durch das Produkt konnte durch dieses Modell berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 2.4.2.6.5, S. 202).

Tab. 2.52: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion von **21** mit **15** in Gegenwart von **7** bei 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$  im Vergleich zu den Reaktionen mit und ohne **26**<sup>a)</sup>.

$T$ / °C	$k_2^{\text{b)}}$ / $10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$k_1$ / $10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (ohne)	$k^{\text{c)}}$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ohne)	$k^{\text{c)}}$ / $10^{-7} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
				
25	79826	$3.61 \pm 0.05$	$4.24 \pm 0.10$	$3.97 \pm 0.04$
30	106793	$7.34 \pm 0.02$	$8.61 \pm 0.04$	$6.82 \pm 0.06$
40	327310	$16.1 \pm 0.04$	$18.9 \pm 0.08$	$18.8 \pm 0.14$
50	567667	$25.9 \pm 0.04$	$30.4 \pm 0.08$	$32.5 \pm 0.18$

<sup>a)</sup>  $[\text{Mel}] = 3.23 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{21}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ ,  $[\mathbf{26}] = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , bzw.  $[\mathbf{7}] = 3.14 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung, <sup>b)</sup> Michaelis-Menten-Kinetik, Produktinhibierung berücksichtigt Gl. 2.59, S. 200), <sup>c)</sup>  $k_2 / [\mathbf{21}] = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

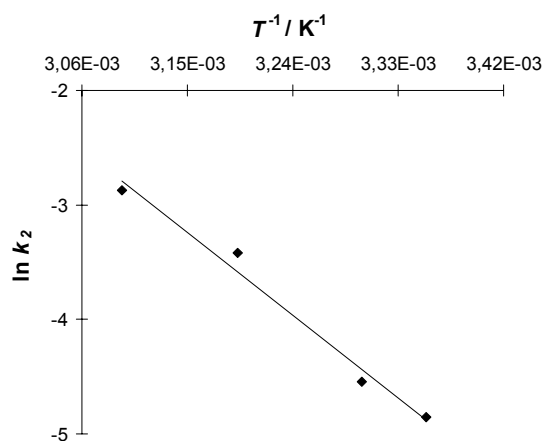


Abb. 2.142: Graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  für das System **21** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C in Gegenwart von **7**.

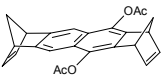
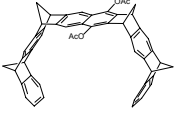
Durch graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen Gl. 2.39 - Gl. 2.41, (S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

Arrheniusgleichung

$$\log k_2 = (9.5 \pm 1.1) - (15.8 \pm 1.5) / 2.303 RT$$

In der folgenden Tabelle sind die Aktivierungsparameter der Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** und des Diacetatpacers **26** aufgeführt:

Tab. 2.53: Aktivierungsparameter der Menschutkin-Reaktion von **21** mit **15** mit und ohne Diacetatpacer **26** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
(ohne)	$14.1 \pm 0.2$	$-40.0 \pm 6.4$	$26.6 \pm 0.1$
 <b>26</b>	$15.7 \pm 0.1$	$-35.0 \pm 4.6$	$26.6 \pm 0.1$
 <b>7</b>	$15.2 \pm 1.5$	$-17.1 \pm 4.9$	$20.5 \pm 2.2$

In den folgenden Graphiken sind die gemessenen und die berechneten Konzentrationsabnahmen von Methyljodid **15** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$  gegen die Zeit aufgetragen:

Für Pyrazin **17**:

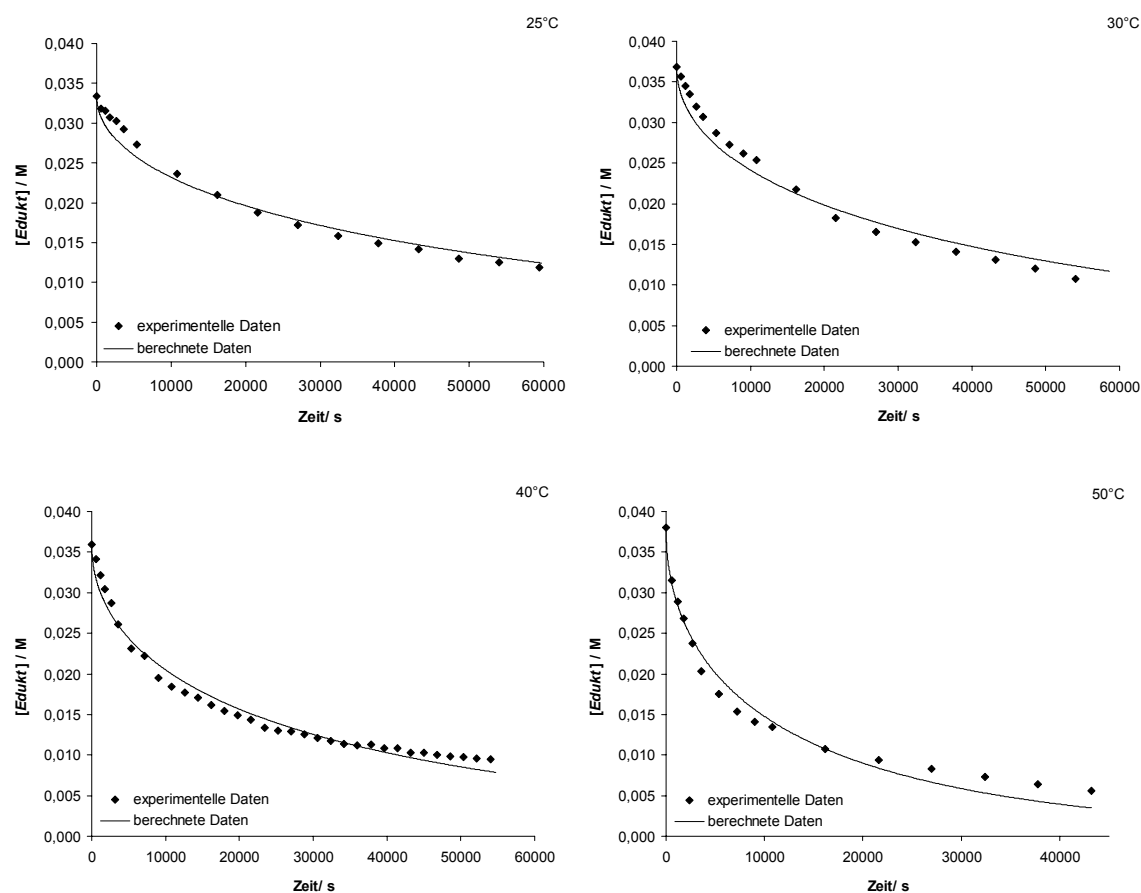


Abb. 2.143: Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von Pyrazin **17** mit Methyljodid **15** in Abhängigkeit der Zeit  $t$  in Gegenwart der Diacetoxyvinzette **7** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $CDCl_3$ .

Für 2-Cyanpyridin **23**:

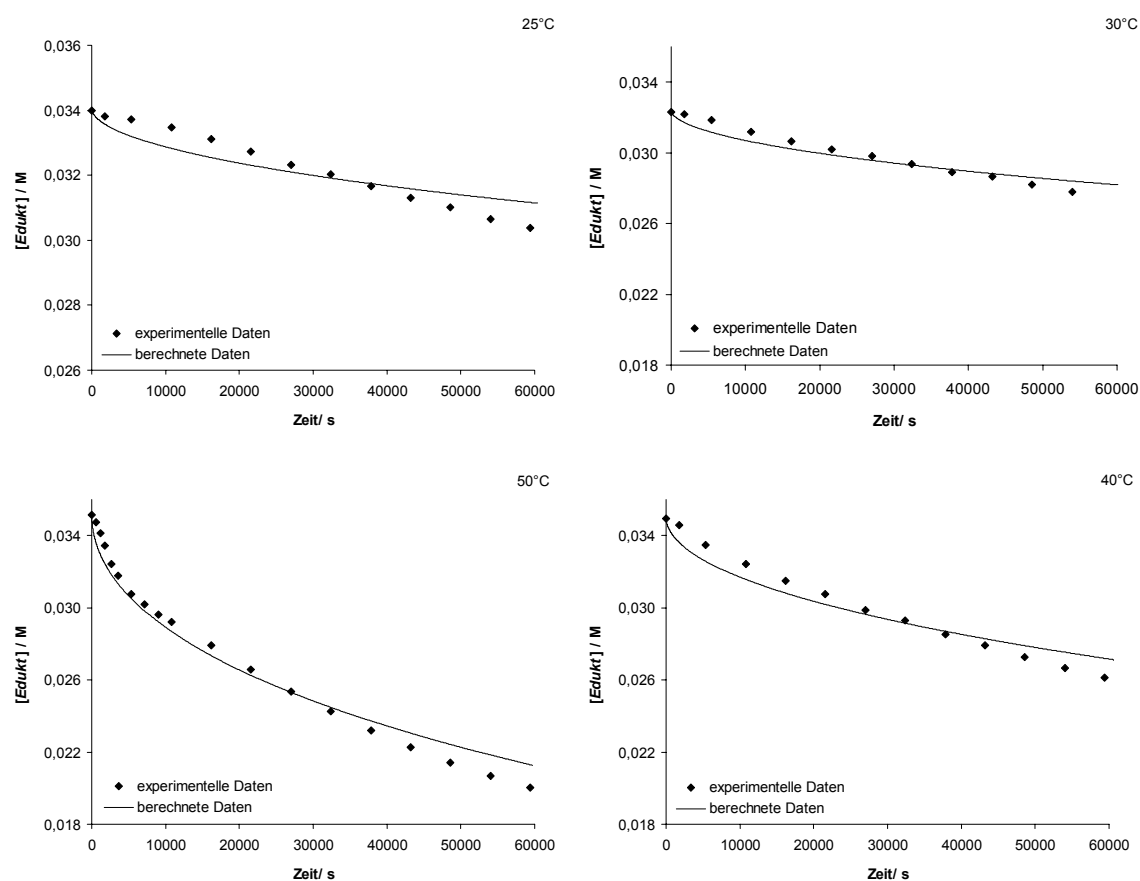


Abb. 2.144: Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von 2-Cyanpyridin **23** mit Methyljodid **15** in Abhängigkeit der Zeit  $t$  in Gegenwart der Diacetoxybenzidine **7** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $CDCl_3$ .

Für 3-Cyanpyridin **22**:

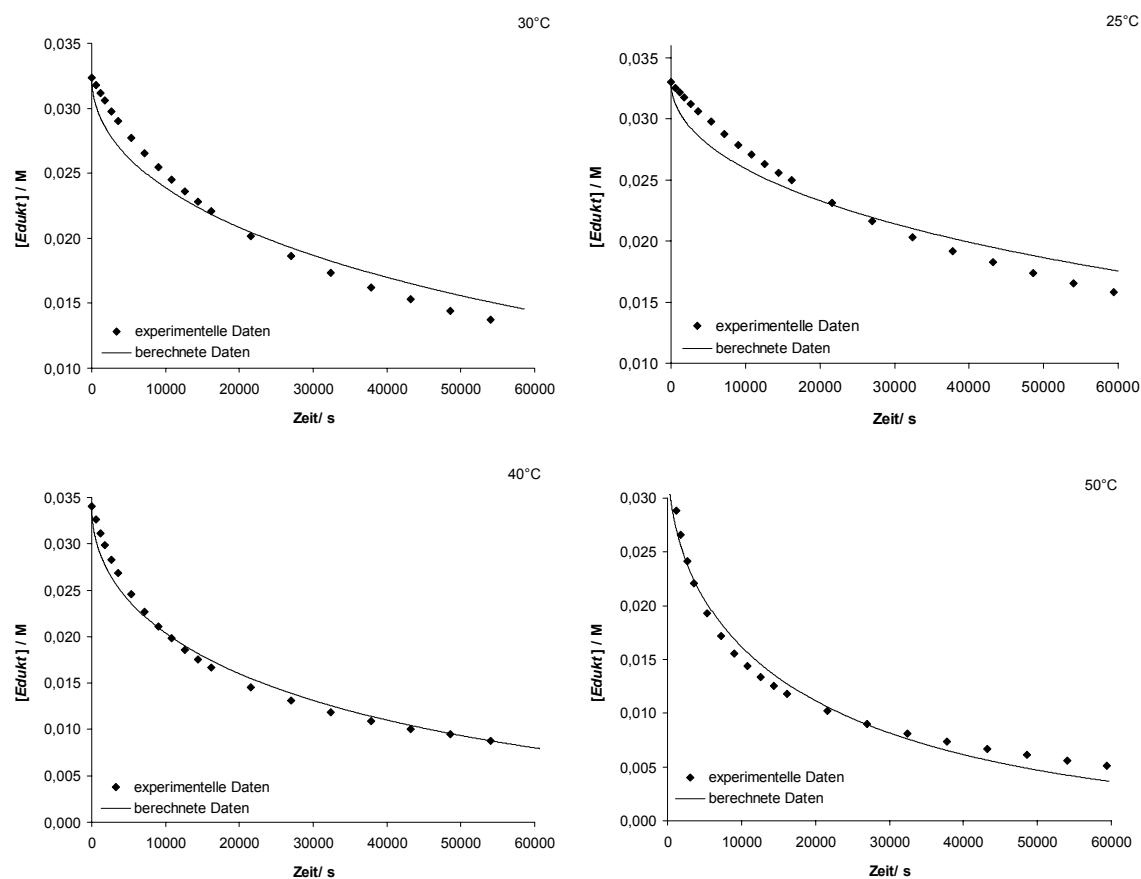


Abb. 2.145: Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von 3-Cyanpyridin **22** mit Methyljodid **15** in Abhängigkeit der Zeit  $t$  in Gegenwart der Diacetoxyvinylzette **7** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$ .



Für 2-Cyanpyrazin **18**:

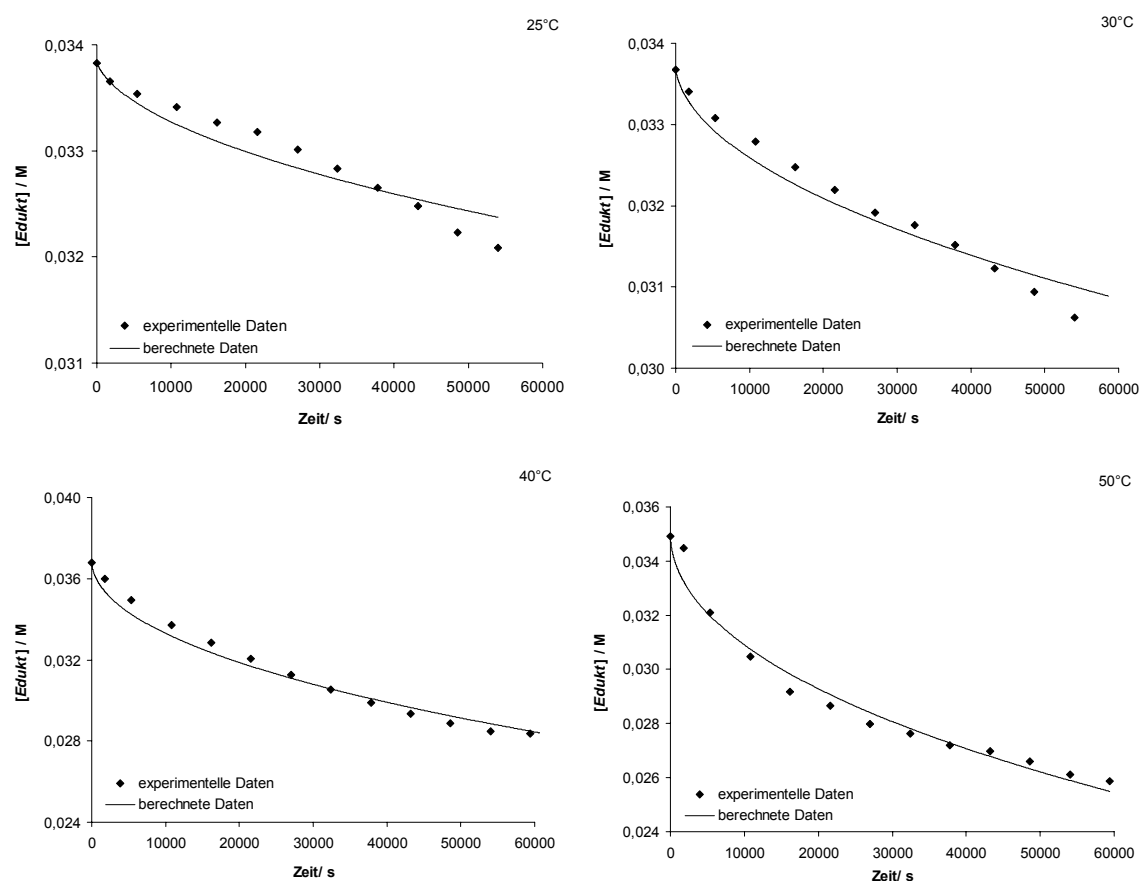
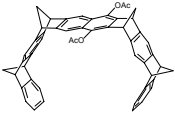
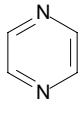
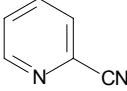
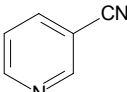
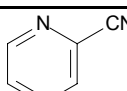


Abb. 2.146: Experimentelle und berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Umsetzung von 2-Cyanpyrazin **18** mit Methyljodid **15** in Abhängigkeit der Zeit  $t$  in Gegenwart der Diacetylpyrazin **7** im Temperaturintervall von 25 - 50°C in  $\text{CDCl}_3$ .

Für die bei verschiedenen Temperaturen (25 - 50°C) gemessenen Konzentrationsabnahmen des Edukts werden die in Tab. 2.54 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  erhalten:

Tab. 2.54: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion verschiedener Pyridinderivate mit **15** in Gegenwart von **7** bei 25 - 50°C in CDCl<sub>3</sub> ausgewertet nach Michaelis-Menten im Vergleich zu den Reaktionen ohne Zusatz ausgewertet nach 2. Ordnung in CDCl<sub>3</sub> (n.b. = nicht bestimmt).

Substrat	<i>T</i> / °C	<i>k</i> <sub>2</sub> <sup>e)</sup> / 10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>1</sub> <sup>f)</sup> / 10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup> (ohne)	<i>k</i> <sup>g)</sup> / 10 <sup>-7</sup> M <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> (ohne)
 <b>7</b>				
 <b>17</b> <sup>a)</sup>	25	61188	2.29 ± 0.06	2.69 ± 0.09
	30	91319	3.84 ± 0.14	4.51 ± 0.18
	40	237657	9.05 ± 0.27	10.62 ± 0.32
	50	810274	28.96 ± 0.12	33.99 ± 0.23
 <b>23</b> <sup>b)</sup>	25	434	n.b.	n.b.
	30	637	0.65 ± 0.21	0.76 ± 0.25
	40	4286	1.20 ± 0.26	1.41 ± 0.05
	50	20261	1.63 ± 0.64	1.91 ± 0.08
 <b>22</b> <sup>c)</sup>	25	28820	n.b.	n.b.
	30	42786	2.71 ± 0.10	3.18 ± 0.08
	40	127514	5.79 ± 0.24	6.80 ± 0.08
	50	247302	14.23 ± 0.13	16.7 ± 0.08
 <b>18</b> <sup>d)</sup>	25	73	0.25 ± 0.02	0.32 ± 0.15
	30	235	0.38 ± 0.01	0.45 ± 0.08
	40	2392	0.68 ± 0.03	0.80 ± 0.41
	50	4126	1.36 ± 0.07	1.60 ± 0.96

<sup>a)</sup> [MeI] = 3.24 · 10<sup>-2</sup> M, [**17**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>b)</sup> [MeI] = 3.23 · 10<sup>-2</sup> M, [**23**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M <sup>c)</sup> [MeI] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, [**22**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>d)</sup> [MeI] = 3.24 · 10<sup>-2</sup> M, [**18**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>e)</sup> Michaelis-Menten-Kinetik, Produktinhibierung berücksichtigt, <sup>f)</sup> pseudo 1.Ordnung, <sup>g)</sup> 2. Ordnung.

Die Menschutkin-Reaktion der Pyridinderivate **17**, **23**, **22** und **18** mit Methyljodid **15** wird in Gegenwart der molekularen Pinzette **7** erheblich beschleunigt.

Für die Reaktionen von 2-Cyanpyridin **23** und 2-Cyanpyrazin **18** mit Methyljodid **15** werden ohne Diacetoxy-pinzette **7** nach etwa fünf Wochen bei 30°C weniger als 20% Umsatz erzielt. Die Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten in Gegenwart der molekularen Pinzette gestaltet sich problematisch. Bei niedrigen Temperaturen (25, 30 und 40°C) war der Umsatz zu gering, um Produktinhibierung feststellen zu können, während sie bei 50°C bei der Berechnung von  $k_2$  nach der Michaelis-Menten Kinetik mitberücksichtigt werden muß. Da innerhalb einer Meßreihe jedoch die Auswertung nur nach einer Methode erfolgen sollte, damit die Vergleichbarkeit der berechneten Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  gewährleistet ist, wird bei niedrigeren Temperaturen eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Konzentrationen gefunden.

In Abwesenheit der molekularen Pinzette **7** verlaufen die Reaktionen der Pyridinderivate Pyrazin **17** und 3-Cyanpyridin **22** mit Methyljodid **15** deutlich schneller als die beiden bereits beschriebenen Reaktionen von 2-Cyanpyridin **23** und 2-Cyanpyrazin **18** mit Methyljodid **15**. Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell ermittelten Werten ist hier für niedrigere Temperaturen besser. Hierbei tritt schon bei niedrigen Temperaturen Produktinhibierung auf. Die Veränderung der Konzentration von Methyljodid **15** mit der Zeit  $t$  kann mit der Michaelis-Menten-Kinetik unter Berücksichtigung der kompetitiven Produktinhibierung gut beschrieben werden. Die kompetitive Hemmung durch das Produkt konnte mit diesem Modell berücksichtigt werden (siehe auch Kapitel 2.4.2.6.5, S. 202). Die beschleunigte Reaktion läuft um ein Vielfaches schneller ab, als die ohne molekulare Pinzette, aus diesem Grund wäre es nicht unbedingt erforderlich, die unbeschleunigte Reaktion bei der Berechnung mit einzubeziehen, da sie sich nur in der vierten Nachkommastelle niederschlägt.

Durch graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  erhielt man gemäß den Gleichungen Gl. 2.39 - Gl. 2.41, (S. 176) die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$ :

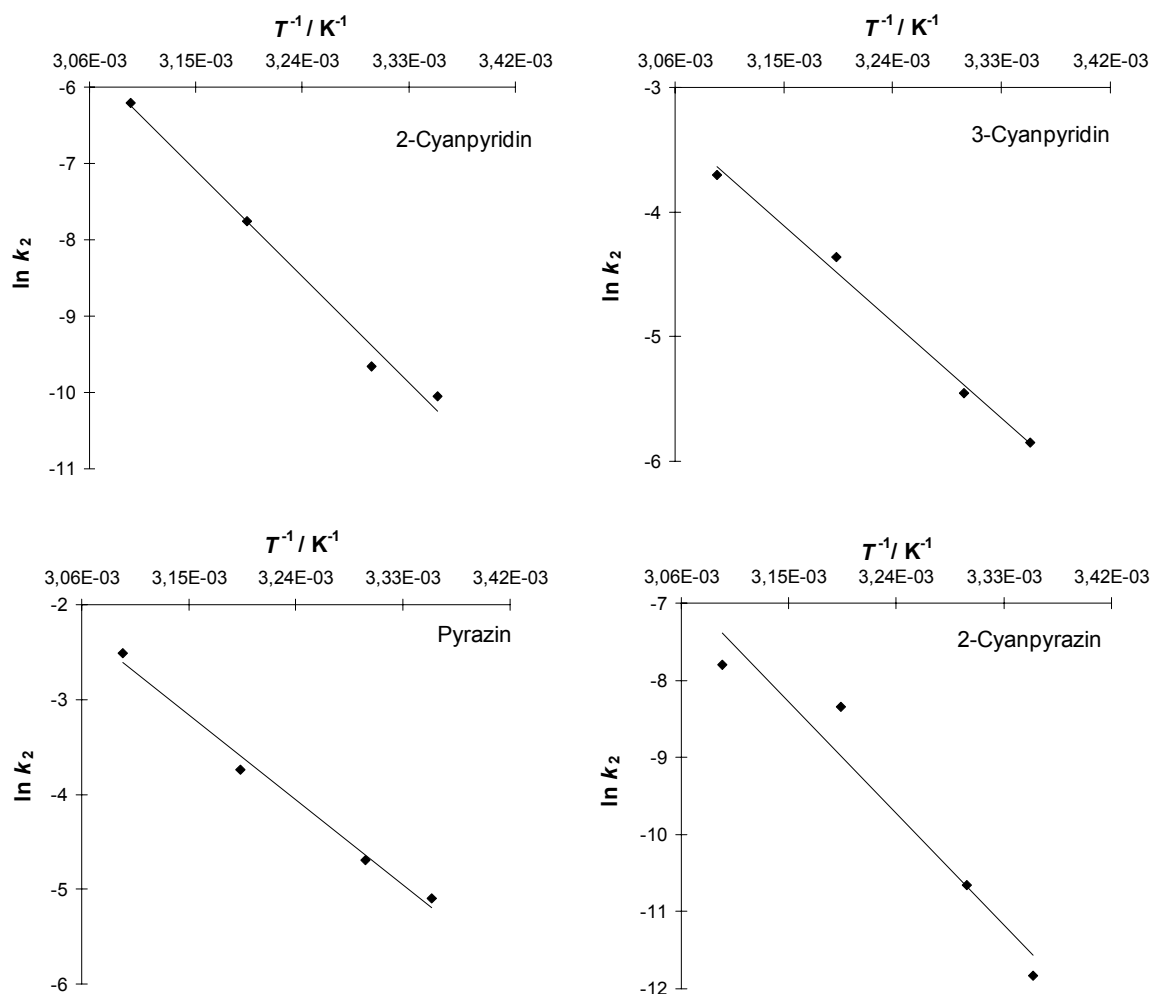


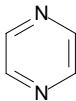
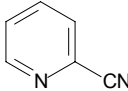
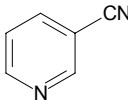
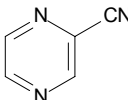
Abb. 2.147: Graphische Auftragung von  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  der Reaktion von Pyrazin **17**, 2-Cyanpyrazin **18**, 2-Cyanpyridin **23** und 3-Cyanpyridin **22** mit **15** in  $CDCl_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C in Gegenwart von **7**.

Arrheniusgleichungen für die Menschutkin-Reaktion mit den Substraten:

für <b>23</b>	$\log k_2 = (18.0 \pm 1.7) - (30.6 \pm 2.4) / 2.303 RT$
für <b>22</b>	$\log k_2 = (9.9 \pm 1.1) - (17.0 \pm 1.1) / 2.303 RT$
für <b>17</b>	$\log k_2 = (12.2 \pm 1.2) - (19.8 \pm 1.4) / 2.303 RT$
für <b>18</b>	$\log k_2 = (18.4 \pm 1.9) - (32.0 \pm 5.7) / 2.303 RT$

In der folgenden Tabelle sind die Aktivierungsparameter der Reaktionen in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** zusammengefaßt:

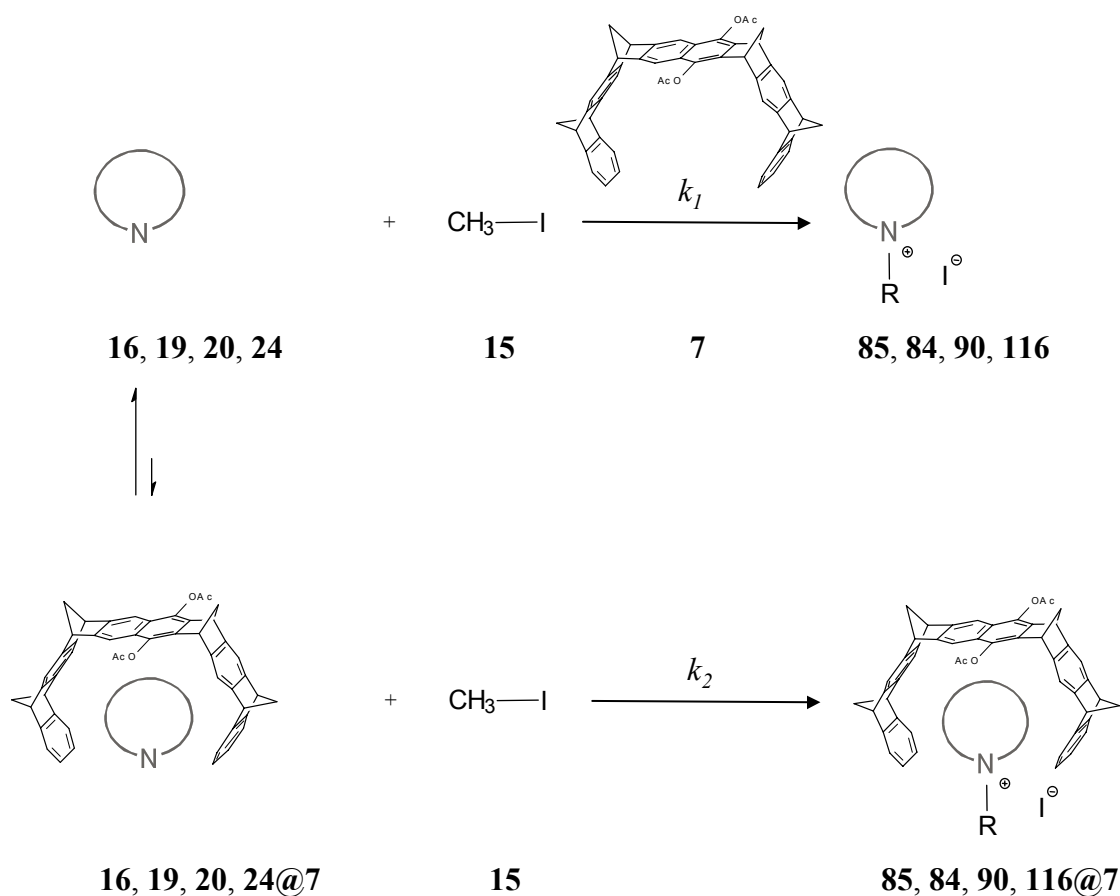
Tab. 2.55: Aktivierungsparameter der Menschutkin-Reaktion von Pyrazin **17**, 2-Cyanpyridin **23**, 3-Cyanpyridin **22** und 2-Cyanpyrazin **18** mit **15** in Gegenwart der Diacetoxyvinzette **7** in  $\text{CDCl}_3$ .

	$\Delta H^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ / $\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ohne 7)
 <b>17</b>	$19.1 \pm 2.2$	$-4.7 \pm 0.4$	$20.6 \pm 0.3$	$26.9 \pm 0.1$
 <b>23</b>	$30.0 \pm 1.2$	$21.8 \pm 2.3$	$23.3 \pm 0.1$	$28.3 \pm 0.2$
 <b>22</b>	$16.4 \pm 1.1$	$-15.3 \pm 3.9$	$21.1 \pm 0.1$	$27.0 \pm 0.4$
 <b>18</b>	$31.4 \pm 0.8$	$23.7 \pm 2.7$	$24.1 \pm 0.1$	$28.5 \pm 0.2$

#### 2.4.3.4.2 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion von Pyridin **16**, Chinolin **19**, Chinoxalin **20** und 4-Picolin **24** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7**

Des weiteren wird auch die Reaktion von Pyridinderivaten wie Pyridin **16**, Chinolin **19**, Chinoxalin **20** und 4-Picolin **24** mit Methyljodid **15** untersucht, die nicht experimentell nachweisbar von der molekularen Pinzette **7** assoziiert werden.

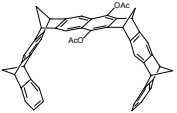

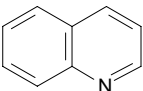
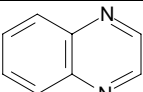
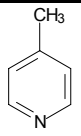
Die Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:



Diese Reaktionen lassen sich formal nach einem Geschwindigkeitszeitgesetz pseudo 1. Ordnung auswerten. Die Gründe dafür sind die folgenden: Die Konzentration des jeweiligen Pyridinderivates ist 27 mal höher als die der Pinzette **7** und 26 mal höher als die von Methyljodid **15**. Da die Konzentration des Komplexes Pyridinderivat@**7** sehr gering ist, angenommen 1%, das entspräche  $3.14 \cdot 10^{-3}$  M, dann wäre die Startkonzentration des unkomplexierten Pyridinderivates um den Faktor  $\frac{0.852 - 0.00314}{0.00314} = 270$  größer als die des Komplexes Pyridinderivat@**7**, so daß die unkatalysierte Reaktion die dominierende ist. Die

Methylierung des komplexierten Pyridinderivates muß mindestens um diesen Faktor schneller sein als die unkatalysierte Reaktion. Die durch die Komplexierung der Pinzette mit den gebildeten Pyridiniumsalzen verursachte Produktinhibierung macht sich hier kaum bemerkbar. In diesem Fall erscheint die Abnahme von  $\ln[S]_0/[S]$  gegen die Zeit  $t$  über den gesamten Bereich linear. Die hier durchgeführte Versuchsanordnung ist nicht geeignet, um den Effekt der Pinzette **7** auf die Methylierung dieser Pyridinderivate kinetisch exakt zu analysieren. Die hier vorgestellten Messungen zeigen aber qualitativ, daß die Pinzette **7** auch auf die meisten dieser Reaktionen beschleunigend wirkt (Tab. 2.56).

Tab. 2.56: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Menschutkin-Reaktion von Pyridin **16**, Chinolin **19**, Chinoxalin **20** und 4-Picolin **24** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7** bei 25 - 50°C in CDCl<sub>3</sub> im Vergleich zu den Reaktionen ohne Zusatz.

Substrat	<i>T</i> / °C	<i>k</i> <sub>1</sub> / 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	<i>τ</i> <sub>1/2</sub> / h <sup>a)</sup>	<i>k</i> <sup>b)</sup> / 10 <sup>-5</sup> M <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sup>b)</sup> / 10 <sup>-5</sup> M <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup> (ohne)
 <b>7</b>					
 <b>16<sup>c)</sup></b>	25	1.15 ± 0.02	1.7	1.35 ± 0.04	0.69 ± 0.08
	30	1.54 ± 0.21	1.3	1.81 ± 0.25	1.02 ± 0.11
	40	3.65 ± 0.27	0.5	4.28 ± 0.31	2.27 ± 0.09
	50	6.69 ± 0.26	0.3	7.85 ± 0.24	5.46 ± 0.18
 <b>19<sup>d)</sup></b>	25	1.37 ± 0.06	14	1.61 ± 0.09	1.37 ± 0.04
	30	1.75 ± 0.03	12	2.05 ± 0.05	1.91 ± 0.05
	40	4.37 ± 0.04	4	5.13 ± 0.08	4.50 ± 0.14
	50	8.91 ± 0.11	2	10.5 ± 0.13	10.5 ± 0.15
 <b>20<sup>e)</sup></b>	25	0.0074 ± 0.0002	262	0.0086 ± 0.0005	0.0033 ± 0.0011
	30	0.0131 ± 0.0008	147	0.0154 ± 0.0012	0.0048 ± 0.0071
	40	0.0325 ± 0.0007	59	0.0381 ± 0.0009	0.0091 ± 0.0036
	50	0.0812 ± 0.0023	24	0.0953 ± 0.0042	0.0173 ± 0.0422
 <b>24<sup>f)</sup></b>	25	2.17 ± 0.03	0.9	2.55 ± 0.05	1.49 ± 9
	30	4.05 ± 0.12	0.5	4.75 ± 0.18	2.07 ± 5
	40	6.75 ± 0.16	0.3	7.92 ± 0.21	4.73 ± 11
	50	10.8 ± 0.08	0.2	12.7 ± 0.13	11.1 ± 14

<sup>a)</sup> Halbwertszeit der Abnahme des Alkylierungsmittels, <sup>b)</sup> Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung, <sup>c)</sup> [MeI] = 3.23 · 10<sup>-2</sup> M, [**16**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>d)</sup> [MeI] = 3.26 · 10<sup>-2</sup> M, [**19**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>e)</sup> [MeI] = 3.26 · 10<sup>-2</sup> M, [**20**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M, <sup>f)</sup> [MeI] = 3.02 · 10<sup>-2</sup> M, [**24**] = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M, [**7**] = 3.14 · 10<sup>-2</sup> M.



## 2.4.3.5 2-Cyanpyrazin mit Ethyliodid

Für die Menshutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin **18** mit Ethyliodid **112** wurde das gleiche Reaktionsschema wie für die Reaktion von **18** mit Methyliodid **15** angenommen. Die Assoziation von **18** durch die Diacetoxypinzette **7** war von allen gewählten Substraten am stärksten ( $K_a = 60 \text{ M}^{-1}$ ). Die vorliegende Reaktion sollte wieder nach der Michaelis-Menten-Kinetik ausgewertet werden.

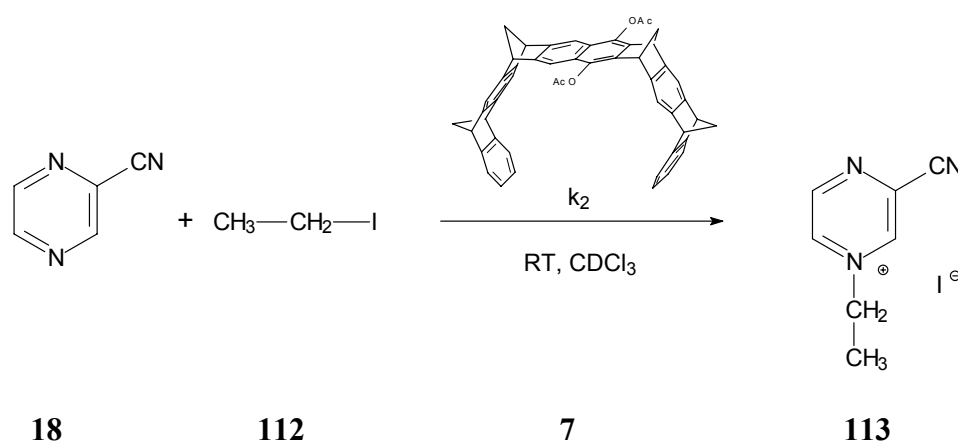


Abb. 2.148: Menshutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin mit Ethyliodid in  $\text{CDCl}_3$  bei  $50^\circ\text{C}$ .

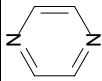
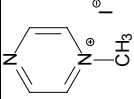
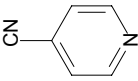
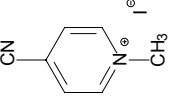
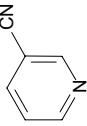
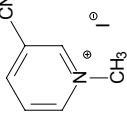
Diese Reaktion zeigte jedoch auch in Gegenwart der molekularen Pinzette **7** nach 19 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  kaum Umsatz ( $< 1 \%$ ), so daß auf weitere Versuche verzichtet wurde.


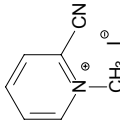
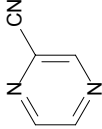
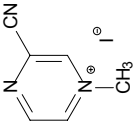
---

#### 2.4.3.6 Zusammenfassung

In den folgenden beiden Tabellen werden die thermodynamischen und die kinetischen Parameter der Methylierung von Pyridin- und Pyrazinderivaten in Gegenwart und in Abwesenheit der Pinzette **7** zusammengefaßt:

Tab. 2.57: Übersicht über die thermodynamischen und kinetischen Parameter der Methylierung von Pyridinderivaten (Py) in Gegenwart und in Abwesenheit der Pinzette **7** in CDCl<sub>3</sub> bei 30°C:  $K_a$  [M<sup>-1</sup>] – Assoziationskonstante des Substrates,  $\Delta G_a$  [kcal · mol<sup>-1</sup>],  $k_{\text{kat}}$  [s<sup>-1</sup>] - Geschwindigkeitskonstante der Methylierung von Py@**7**,  $k_{\text{unkat}}$  [M<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup>] - Geschwindigkeitskonstante der Methylierung von Py,  $\Delta G^\ddagger_{\text{kat}}$ ,  $\Delta G^\ddagger_{\text{unkat}}$  [kcal · mol<sup>-1</sup>],  $K_{i,P}$  [M<sup>-1</sup>] - Assoziationskonstante des Produkts,  $\Delta G_{i,P}$  [kcal · mol<sup>-1</sup>],  $\Delta G^\ddagger_{\text{ÜZ}} = \Delta G^\ddagger_{\text{unkat}} - (\Delta G^\ddagger_{\text{kat}} + \Delta G_a)$  [kcal · mol<sup>-1</sup>] - Gibbs-Stabilisierungsenergie des Übergangszustandes der katalysierten Reaktion.

Substrat	$K_a$	$\Delta G_a$	$k_{\text{kat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{kat}}$	$k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{unkat}}$	$k_{\text{kat}} / k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{ÜZ}}$	Produkt	$K_{i,P}$	$\Delta G_{i,P}$
<div>  <div> <b>17</b> </div> </div>	18	-1.7	$9.13 \cdot 10^{-3}$	$20.6 \pm 0.3$	$4.51 \cdot 10^{-7}$	$26.9 \pm 0.3$	23776	7.3	<div>  <div> <b>92</b> </div> </div>	16000	-5.8
<div>  <div> <b>21</b> </div> </div>	28	-2.0	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$20.5 \pm 0.3$	$8.61 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \pm 0.3$	14578	8.1	<div>  <div> <b>72</b> </div> </div>	55000	-6.6
<div>  <div> <b>22</b> </div> </div>	25	-1.9	$4.28 \cdot 10^{-3}$	$21.1 \pm 0.1$	$3.18 \cdot 10^{-7}$	$27.1 \pm 0.1$	15793	7.9	<div>  <div> <b>73</b> </div> </div>	25000	-6.1

Substrat	$K_a$	$\Delta G_a$	$k_{\text{kat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{kat}}$	$k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{unkat}}$	$k_{\text{kat}} / k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{ÜZ}}$	Produkt	$K_{i,P}$	$\Delta G_{i,P}$
 <b>23</b>	25	-1.9	$6.37 \cdot 10^{-5}$	$23.3 \pm 0.1$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$28.2 \pm 0.1$	978	7.0	 <b>114</b>	20000	-6.0
 <b>18</b>	60	-2.4	$2.35 \cdot 10^{-5}$	$24.1 \pm 0.1$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$27.3 \pm 0.1$	613	6.9	 <b>115</b>	20000	-6.0

#### 2.4.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Die molekulare Pinzette **7** übt einen großen Effekt auf die Geschwindigkeit der Methylierung von Pyridinderivaten aus. Nach der kinetischen Analyse mit Hilfe des Michaelis-Menten-Ansatzes wird die Reaktion des komplexierten Pyridinderivates gegenüber der in Abwesenheit der Pinzette stattfindenden Reaktion stark beschleunigt. In Tab. 2.57 sind die aus den in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellten Analysen gewonnenen, kinetischen und thermodynamischen Parameter für die Pyridin- und Pyrazinderivate zusammengefaßt, bei denen eine Komplexbildung des Substrates mit der Pinzette **7** nachweisbar war. Die Daten für die übrigen Pyridinderivate, bei denen keine Komplexbildung mit der Diacetoxypinzette **7** nachweisbar war (Tab. 2.56, S. 250), lassen sich nicht mit dem Michaelis-Menten-Ansatz auswerten, so daß bei diesen Beispielen die Geschwindigkeitskonstanten der Methylierung von komplexiertem Pyridinderivat unter den gewählten Bedingungen (mit einem großen Überschuß des jeweiligen Pyridinderivates) nicht zu bestimmen war. Die Diskussion soll sich daher auf die Daten der Tab. 2.57, (S. 253) beschränken.

Bei der Methylierung von Pyrazin **17** sowie 4- und 3-Cyanpyridin **21** und **22** sind die durch die Pinzette **7** verursachten Beschleunigungsfaktoren mit rund 24 000, 14 500 und 16 000 sehr groß, wesentlich größer als die Faktoren, die Dougherty et al. bei der Methylierung von Chinolin **19** mit Methyljodid **15** und dem Cyclophanrezeptor **3** (siehe Abb. 2.37, S. 58) in Wasser beobachtet hat. Dougherty führt den gefundenen katalytischen Effekt auf die Bildung von Kation- $\pi$ -Wechselwirkungen zurück.<sup>[76, 77, 118]</sup>

Die Methylierung von 2-Cyanpyridin **23** und 2-Cyanpyrazin **18** wird dagegen lediglich um den Faktor von rund 1 000 bzw. 600 beschleunigt. Bei Berücksichtigung der Gibbs-Assoziationsenthalpie des Substrates  $\Delta G_a$  kann man aus dem Vergleich der Gibbs-Aktivierungsenthalpien der „unkatalysierten“ und der „katalysierten“ Reaktion die Gibbs-Enthalpie der Übergangszustandsstabilisierung  $\Delta G_{ÜZ}$  berechnen. Das Berechnungsverfahren wird am Beispiel des Gibbs-Enthalpie-Diagramms für die Methylierung von 4-Cyanpyridin **21** gezeigt.

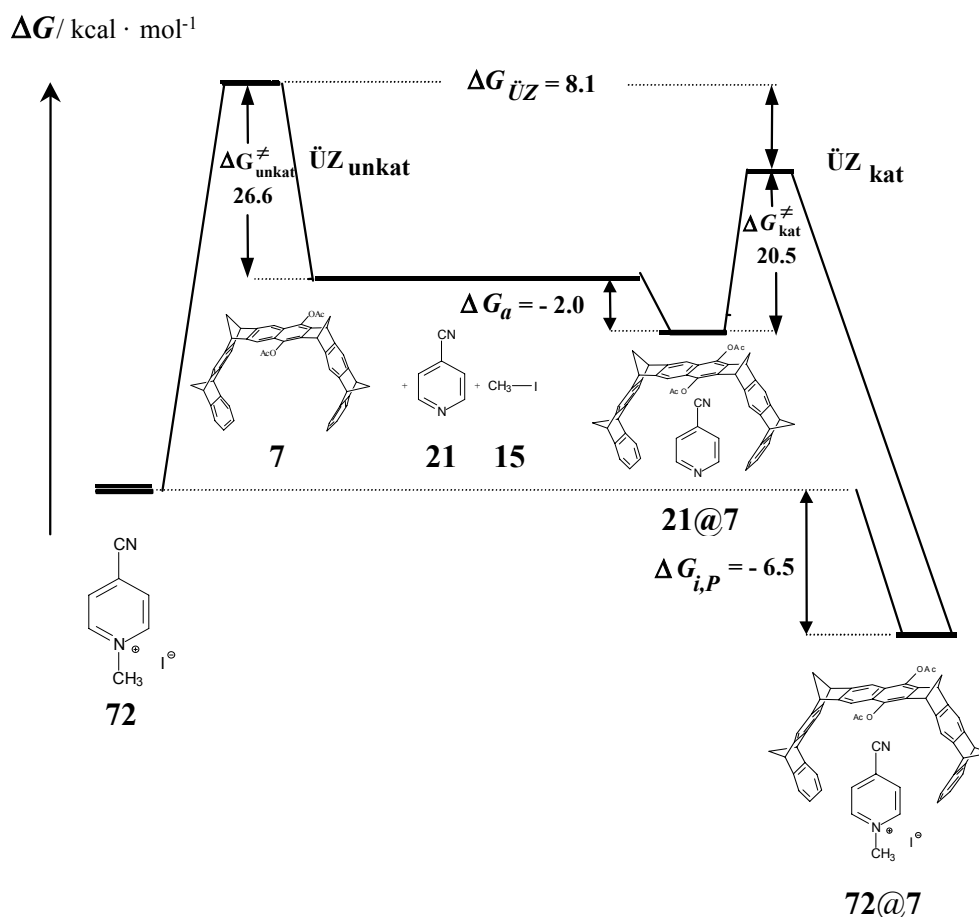
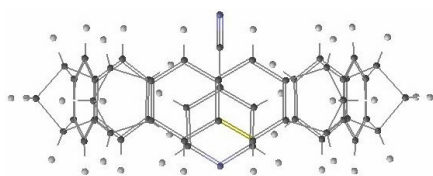
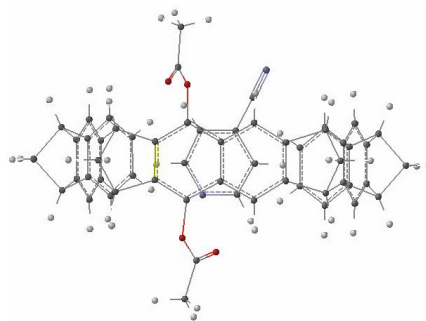
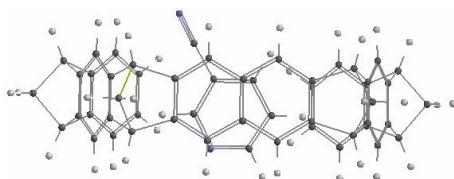
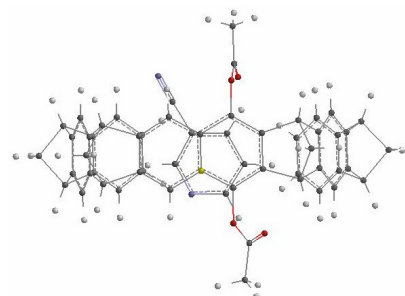
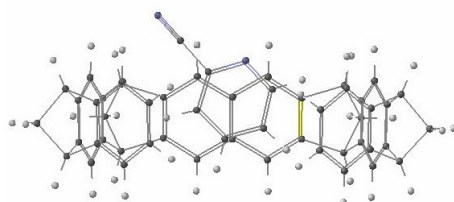
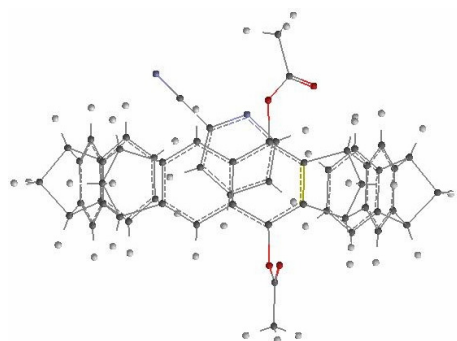
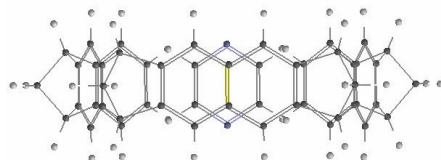
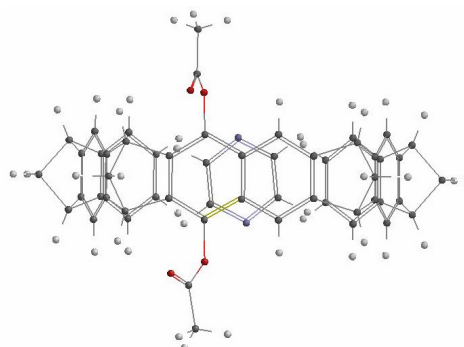


Abb. 2.149: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_{\text{ÜZ}} = \Delta G_{\text{unkat}}^\ddagger - (\Delta G_{\text{kat}}^\ddagger + \Delta G_a) = 26.6 - (20.5 - 2.0) = 8.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta G_{\text{ÜZ}}$  ist für die in Tab. 2.57 aufgeführten Reaktionen in der Größe von  $6.9 - 8.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und damit im Betrag sogar größer als die Gibbs-Assoziationsenthalpie der salzartigen Produkte  $\Delta G_{i,P}$ . Dieses Ergebnis ist ein eindrucksvoller Beleg dafür, daß die Pinzette **7**, die nur eine partielle Ladungsteilung aufweisenden Übergangszustände ähnlich gut, wenn nicht sogar besser stabilisiert als die salzartigen Produkt-Grundzustände, bei denen die Ladungstrennung vollständig ist. Offensichtlich führt die durch die Bindungsdelokalisation im Übergangszustand verursachte Polarisierung zu einer verstärkten attraktiven Wechselwirkung zwischen dem Übergangszustand als Substrat und der Pinzette **7** als Rezeptor. Allerdings führt die hohe Stabilität der Komplexe der *N*-Alkylpyridiniumsalze mit der Pinzette **7** zu einer Produktinhibierung des Rezeptors, so daß **7** unter den hier gewählten Bedingungen noch kein Katalysator darstellt.

Die aus der Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  (der mit Hilfe des Michaelis-Menten-Ansatzes berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Methylierung der komplexierten Pyridinderivate

(Tab. 2.57, S. 253) gewonnenen Aktivierungsparameter sind sicherlich mit einem großen Fehler behaftet. Dies wird besonders deutlich bei den für die Methylierung von 2-Cyanpyridin **23** und 2-Cyanpyrazin **18** ermittelten positiven Aktivierungsentropien ( $\Delta S^\ddagger = +21.8$  bzw.  $+23.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), die für bimolekulare Reaktionen bestimmt nicht sinnvoll sind. Nimmt man an, daß die Aktivierungsentropie der Methylierung von den komplexierten Pyridinderivaten im Trend positiver ist als die der entsprechenden unkomplexierten Pyridinderivate, dann ist dies ein Zeichen dafür, daß offensichtlich der Übergangszustand der Methylierung bei den komplexierten Derivaten früher auf der Reaktionskoordinate liegt als der bei den nicht komplexierten Derivaten. Zwei Gründe sprechen für diese Annahme: zum einen die durch die Komplexierung veränderte sterische Umgebung des jeweiligen Pyridinderivates, zum anderen die durch die Komplexbildung bewirkte Übergangszustandsstabilisierung, die aufgrund der Übergangszustandspolarisierung schon frühzeitig einsetzen kann. In Abb. 2.150 werden die mit Kraftfeld (MMFF94) berechneten Geometrien der Komplexe zwischen den Pyridinderivaten und den Pinzetten **6** und **7** gezeigt. Die unterschiedlichen Komplexgeometrien könnten für die unterschiedlichen Beschleunigungsfaktoren verantwortlich sein. Je besser das Reaktionszentrum durch die Komplexbildung sterisch abgeschirmt wird, desto geringer sollte der beschleunigende Effekt der Pinzette **7** sein. Allerdings geben die mit Kraftfeld berechneten Strukturen (Abb. 2.150) keine eindeutige Antwort. Eine weitere Erklärung ergibt sich aus der folgenden Überlegung: Wenn das Substrat einen stabilen Komplex mit der Pinzette bildet, dann könnte der Beschleunigungsfaktor und damit  $\Delta G_{\ddagger}$  wieder geringer werden, unter der Voraussetzung, daß sich die Energie des komplexierten Übergangszustandes im Vergleich zu den anderen Reaktionen nicht ändert. Offensichtlich spielt der zuletzt genannte Effekt eine wenn auch relativ geringe Rolle bei der Reaktion des Cyanpyrazins **18**. Die Abb. 2.150 zeigt die mit dem Kraftfeld MMFF94 berechneten Strukturen für die Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit 4-Cyanpyridin **21**, 3-Cyanpyridin **22**, 2-Cyanpyridin **23**, Pyrazin **17** und 2-Cyanpyrazin **18**:

**21@6****21@7****22@6****22@7****23@6****23@7****17@6****17@7**



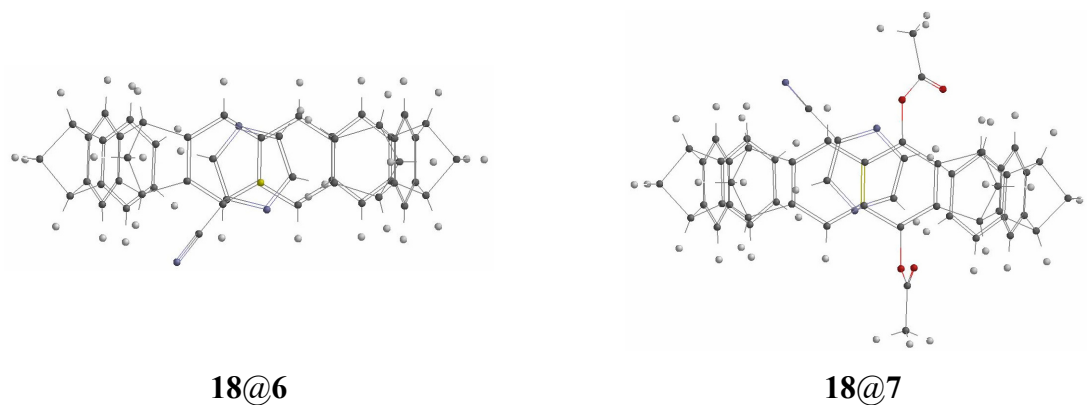


Abb. 2.150: Die mit dem Kraftfeld MMFF94 berechneten Strukturen der Komplexe von 2-, 3- und 4-Cyanpyridin **23**, **22** und **21** sowie von Pyrazin **17** und 2-Cyanpyrazin **18** als Substrate mit den Pinzetten **6** und **7** als Rezeptor.

Damit wurde in dieser Arbeit nachgewiesen, daß die Pinzetten vom Typ **7** einen sehr großen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung von Pyridinderivaten ausüben, der sich auf eine Stabilisierung der positiv polarisierten Übergangszustände zurückführen läßt.

Von großem Interesse wäre, zum einen eine genaue Bestimmung der Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$ , die weiteren Aufschluß über den Mechanismus der Stabilisierung geben sollten und zum anderen die Vermeidung der Produktinhibierung, so daß die Pinzette als enzymartiger Katalysator wirken kann.

#### 2.4.4 Cyclovoltammetrie des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69**

Von der molekularen Pinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** als Substrate wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Schmittel in Siegen cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt.

Die theoretischen Grundlagen der Cyclovoltammetrie (CV) wurden bereits in den sechziger Jahren von Nicholson und Shain<sup>[170]</sup> erarbeitet und danach vor allem von Evans<sup>[171]</sup>, Heinze<sup>[172]</sup> und Saveant<sup>[173]</sup> vertieft. Heute stehen Methoden zur Verfügung, die selbst Anwendern ohne tiefgehende physikalisch-chemische Kenntnisse ermöglichen, allein aus der Form und der Lage der erhaltenen Wellen (in Abhängigkeit von Faktoren wie Vorschubgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration etc.). Aussagen über heterogene Elektronentransferprozesse sowie gekoppelte chemische Folgereaktionen zu treffen. Reaktionsmechanismen mit ihren thermodynamischen und kinetischen Parametern können somit allein mit Hilfe der Cyclovoltammetrie aufgeklärt werden.

Cyclovoltammetrie wird in sehr verdünnten Lösungen durchgeführt, damit sich die Lösung nahezu ideal verhält. Bei dieser Methode überlagert man dem Anfangspotential ein sich linear mit der Zeit änderndes Potential, das - nach Erreichen des Umkehrpotentials - unter den gleichen Zeitbedingungen wieder zum Anfangswert zurückgeführt wird. Als Leitsalze werden der Elektrolytlösung meist Alkalimetallsalze oder Tetrabutyl- oder quartäre Ammonium-Verbindungen zugefügt.

Da in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde, mußte zunächst ermittelt werden, bis zu welcher Verdünnung die Komplexe nachweisbar waren. Dazu wurde eine Verdünnungsreihe (0.10, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 7.13 mM) in deuteriertem Dichlormethan angesetzt, Wirt und Gast lagen dabei in äquimolaren Verhältnissen vor. Mittels CH-Korrelation im 2-D-NMR-Spektrum konnte nachgewiesen werden, daß der Komplex bei einer Konzentration von ca. 7 mM noch vorliegt:

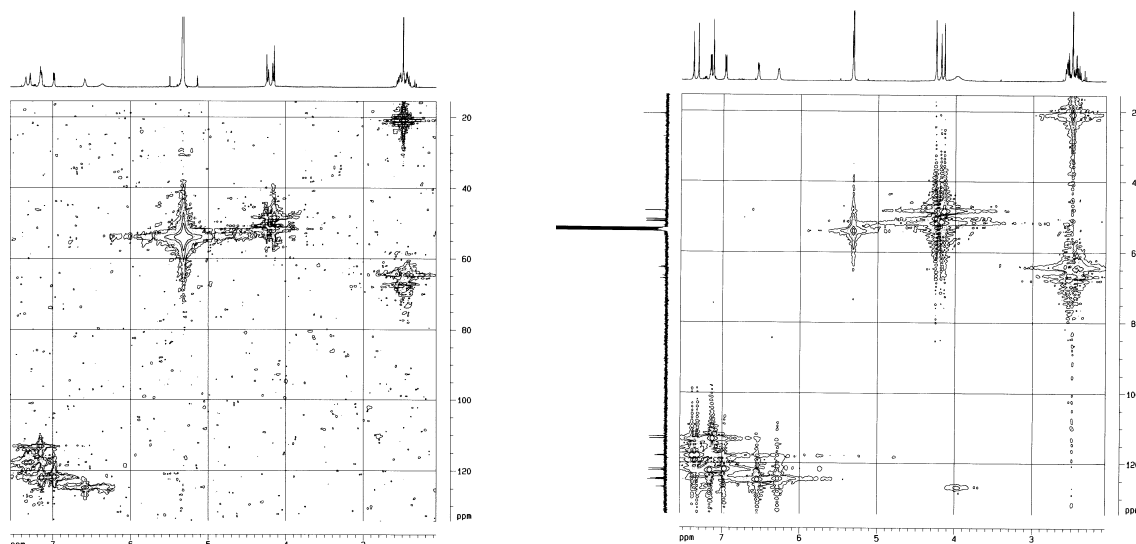


Abb. 2.151: CH-Korrelation einer 1.00 und einer 7.13 mM Lösung der Diacetoxypinzette **7** mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** in deuteriertem Dichlormethan. Bei der konzentrierteren Lösung ist bei etwa 4 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR- und bei 123 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der komplexierte Gast zu sehen.

Nur bei einer Konzentration von 7 mM war der Komplex als solcher noch eindeutig bei etwa 4 ppm nachweisbar. Auch nach sehr starker Steigerung der Meßempfindlichkeit des Spektrums konnte der komplexierte Gast bei einer Konzentration von 1 mM nicht nachgewiesen werden.

Dabei wurde zunächst eine Lösung aus 2 mg Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** in 0.5 mL Dichlormethan angesetzt und davon wurden 0.25 mL in eine CV-Zelle gegeben. Hinzu wurden 0.25 mL einer Lösung von 230 mg Leitsalz in 3 mL Dichlormethan gefügt. Diese Lösung zeigte bei der Messung Sättigungseffekte, so daß sie mit weiteren 0.25 mL Leitsalzlösung und 0.25 mL Dichlormethan verdünnt werden mußte. Letztendlich betrug die Konzentration von **69** etwa 5 mM. Zu dieser Lösung wurden weitere Mengen Pinzette zugegeben, so daß die Pinzette **7** im Verhältnis zum Gast im Überschuß (4/3 Äquivalenten) vorlag.

Die Referenzelektrode (Ag) überzog sich im Bereich, der mit der reinen Lösung von **69** in Berührung kam, mit einem blauen Belag. Wurde eine neue Silberelektrode in die Lösung des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit **69** eingetaucht, so konnte keine Blaufärbung mehr festgestellt werden. Es stellt sich die Frage, ob das frei-vorhandene **69** verbraucht wurde.

Während der Zugabe der Pinzetten-Lösung zur Lösung von **69** verfärbte sich die Mischung vorübergehend violett. Die Färbung der Lösung konnte dem Komplex **69@7** zugeschrieben werden. Die Lösung von **69** wurde mit drei verschiedenen Elektroden (Platin, Gold, Graphit) cyclovoltammetrisch untersucht, wobei die geringste Separation der Maxima bei einer 0.5 mm Platin-Elektrode auftrat (jedoch immer noch 150 mV betrug). Die Lösung mit der Diacetoxypinzette **7** wurde sowohl mit einer 0.5 mm als auch mit einer 0.2 mm Platin-Elektrode vermessen.

**69** allein zeigte zwei reversible Induktionswellen, bei Zugabe der Pinzette zeigte sich eine neue Welle:

Tab. 2.58: Wellen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** in Dichlormethan (Potentiale ohne Zusatz eines Standards).

	Wellen von <b>69</b>	neue Welle von Komplex	Abstand der beiden Wellen von <b>69</b>
<b>69</b> allein	−0.16 V; −0.75 V		0.59 V
1/3 Äquivalent <b>7</b>		−0.30 V	0.59 V
2/3 Äquivalent <b>7</b>		−0.30 V	0.59 V
1 Äquivalent <b>7</b>		−0.28 V	0.59 V
4/3 Äquivalent <b>7</b>		−0.28 V / −0.48V	0.57 V

Bei Zugabe von **7** wurde die Welle bei −0.28 / −0.30 V auf Kosten der bei −0.16 V stärker (bis letztere nur noch relativ klein war). Bei 4/3 Äquivalent **7** bildete sich schließlich bei −0.48 V ein neues Reduktionsmaximum.

Die gleichen Versuche wurden auch für **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** als Gast durchgeführt. Zunächst wurde eine 6.7 mM Lösung von **70** in Dichlormethan hergestellt. Wurde nun die Pinzette **7** in zunehmender Menge zugegeben, so entstand eine gelbe Färbung, die auf den Komplex **70@7** (siehe auch Kapitel 2.3.4, S. 155) zurückzuführen war. Die Lösungen wurden mit einer 1 mm-Platinelektrode cyclovoltammetrisch untersucht.

In der folgenden Abbildung ist das Modell des Elektronentransfers abgebildet:

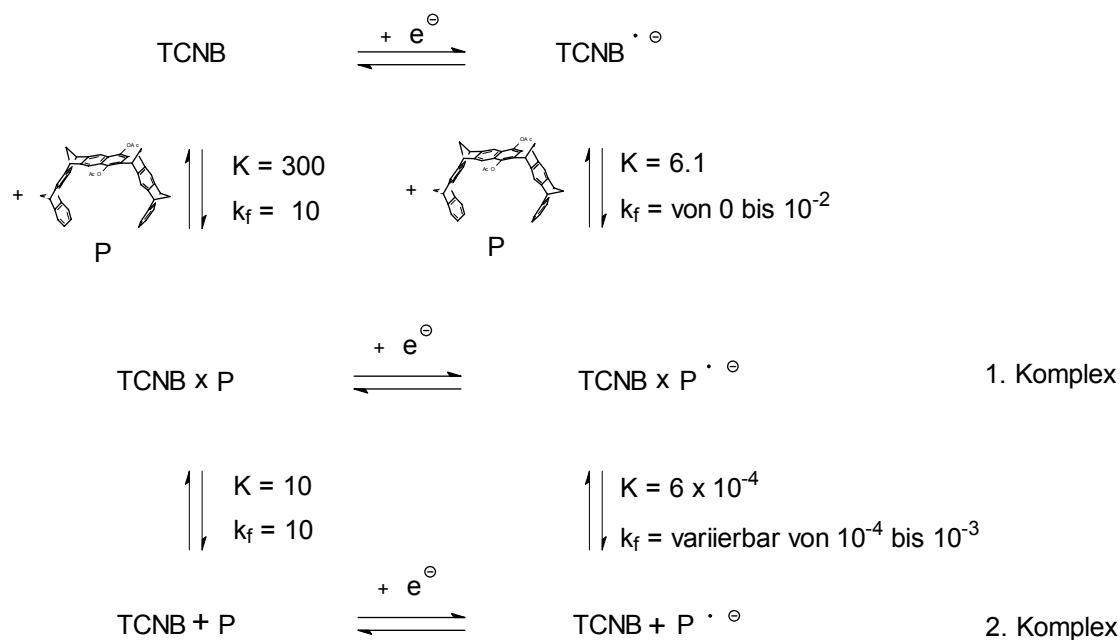


Abb. 2.152: Modell des Elektronentransfers am Beispiel der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** (TCNB).

**70** allein zeigte eine reversible und eine nicht reversible Reduktionswelle, bei Zugabe von **7** entstanden zwei neue Wellen:

Tab. 2.59: Wellen der cyclovoltammetrischen Untersuchungen des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Dichlormethan.

	rev. Welle von <b>70</b>	nicht rev. Welle von <b>70</b>	1. rev. Welle von Komplex	2. rev. Welle von Komplex
<b>70</b>	-0.72 V	-1.94 V		
1/3 Äquivalent <b>7</b>			-0.87 V (Oxid. max.) <sup>a)</sup>	-1.12 V
2/3 Äquivalent <b>7</b>			-0.84 V (Oxid. max.) <sup>a)</sup>	-1.09 V
1 Äquivalent <b>7</b>			-0.83 V	-1.08 V
4/3 Äquivalent <b>7</b>			-0.83 V	-1.08 V

<sup>a)</sup> nur Anteil der Oxidation

Bei Zugabe von mehr als einem Äquivalent **7** verschwand die 1. Welle von freiem **70** bei 0.72 V weitgehend auf Kosten von zwei neuen Wellen bei etwa -0.83 V und bei -1.10 V, die

reversibel, aber unsymmetrisch waren. Die 2. Reduktionswelle von freiem **70** bei  $-1.94\text{ V}$  blieb durch die Zugabe von **7** unverändert.

Nun stellte sich die Frage, um was für eine Art Komplex es sich handelt, da bei der Messung zwei verschiedene Signale auftreten, die jeweils für eine andere Struktur stehen sollten. Für den ersten Komplex wurde eine kathodische Verschiebung von ca.  $110\text{ mV}$  gefunden, während für den zweiten Komplex eine Verschiebung von  $360\text{ mV}$  erhalten wurde. Nachdem sich das Radikalanion des zweiten Komplexes **70@7** reduktiv gebildet hatte, zerfiel dieses zügig wieder zum Radikalanion des ersten Komplexes. Jedoch war nur sehr wenig freies **70** in Lösung nachweisbar.

Diese Erkenntnis von zwei verschiedenen Komplexen warf wiederum die Frage auf, ob es sich bei dem Assoziat der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** um eine Zusammensetzung aus zwei Gast- und einem Wirtmolekül handelte. Die vorangegangenen Kapitel, die in denen die Kristallstrukturanalysen (Kapitel 2.2.2, S. 29), dynamische Studien zur Komplexassoziation- und -dissoziation (Kapitel 2.3, S. 96) des Komplexes **70@7** und Festkörper-NMR-Spektren (Kapitel 2.3.2, S. 128) untersucht wurden, gaben Hinweise, daß die Komplexe im Verhältnis 1:1 von Wirt zu Gast vorlagen.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

#### 3.1 Synthesen

Nach den von Benkhoff,<sup>[80]</sup> Burkert,<sup>[81]</sup> Kamieth<sup>[82]</sup> und Wigger<sup>[84]</sup> vorgestellten Synthesen molekularer Pinzetten konnte darauf aufbauend die unsymmetrisch substituierte molekulare 8-Acetoxy-21-hydroxy-(5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24 $\alpha$ ) 5,7,10,12,17,19,22,24-octahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen Pinzette **11** aus der Diacetoxypinzette **7** hergestellt werden.

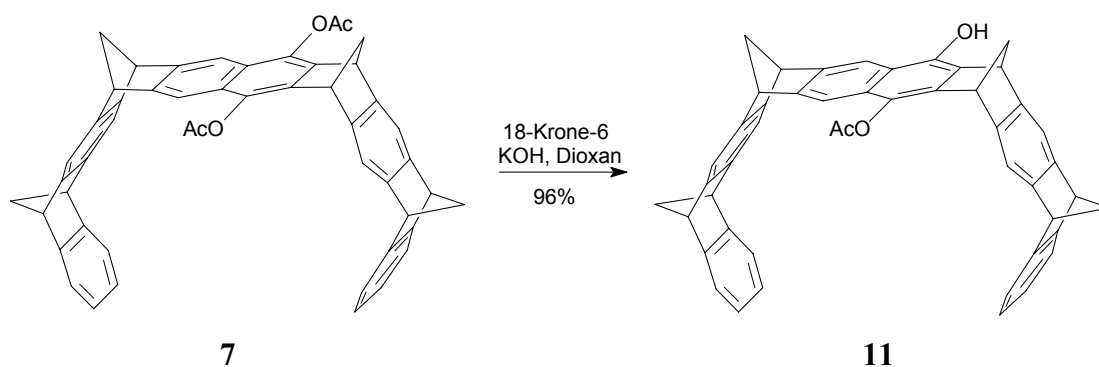


Abb. 3.1: Darstellung der unsymmetrisch substituierten Pinzette **11**.

Die Darstellung von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12** aus Furan **14** und Fumarsäuredinitril **13** gelang in quantitativer Ausbeute erstmals durch eine druckinduzierte Diels-Alder-Reaktionen.

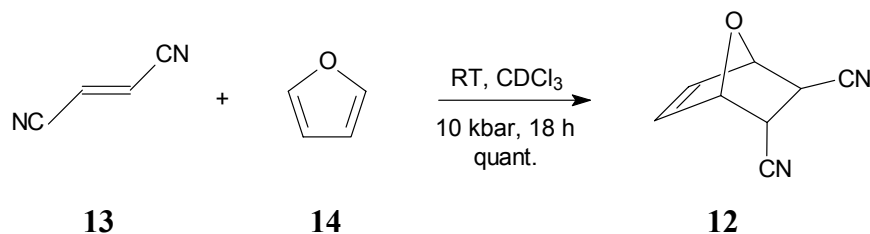


Abb. 3.2: Hochdrucksynthese von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril **12**.

### 3.2 Supramolekulare Eigenschaften

#### Kristallstrukturen

Um Informationen zu Bindungseigenschaften im Komplex zwischen den molekularen Pinzetten und verschiedenen Gästen zu erhalten, werden sowohl Lösungs-NMR-Spektren als auch Festkörper-NMR-Spektren angefertigt und soweit möglich Kristallstrukturen analysiert. Von den molekularen Pinzetten **6** und **7** konnten mit den Substraten 1,4-Dicyanbenzol **68**, 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** und Tetracyan-*p*-benzochinodimethan **69** zur Einkristallstruktur-Analyse geeignete Cokristalle gewonnen werden: **70@6**, **68@7** und **69@7**. Im letzten Komplex **69@7** ist allerdings Chloroform mit eingeschlossen, das zur besseren Übersicht in den in Abb. 3.3 gezeigten Strukturen nicht mit aufgeführt wird.

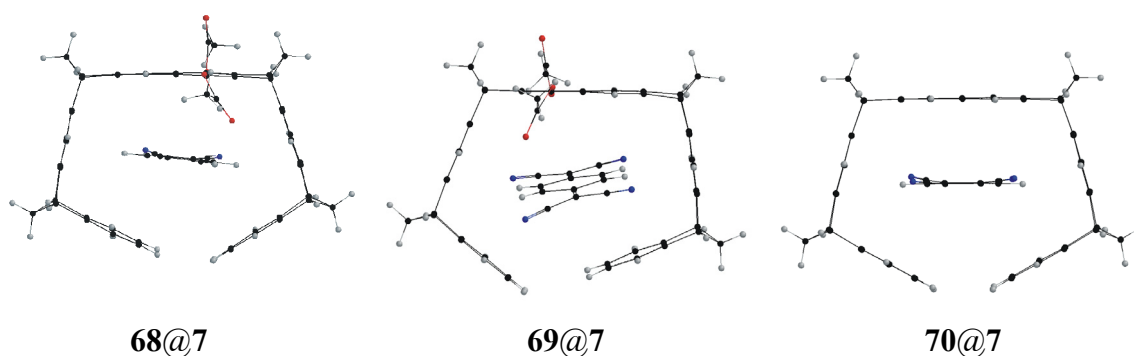


Abb. 3.3: Kristallstrukturanalysen der Komplexe **68@7**, **69@7** und **70@6**.

Im Vergleich zu den entsprechenden Komplexstrukturen der Naphthalinpinzette **6** sind die Komplexstrukturen der Diacetoxypinzette **7** verzerrter, d.h. die Ebene der Gastmoleküle ist nicht mehr parallel zur Naphthalineinheit der zentralen „Spacereinheit“, sondern gegenüber dieser gekippt. Diese Asymmetrie macht sich allerdings nicht im  $^1\text{H}$ -NMR-Lösungsspektrum bemerkbar. Hier findet man bei Raumtemperatur nur die gemittelten Signale für die aufgrund der Strukturanalysen erwarteten chemisch äquivalenten Gastprotonen.

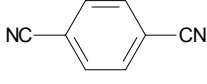
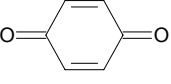
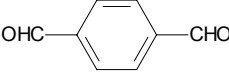

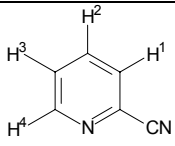
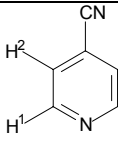
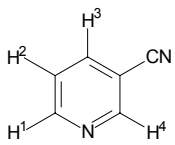
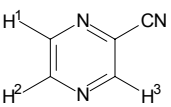


Komplexbildung mit neutralen und kationischen Substraten

In dieser Arbeit wurde das Substratspektrum für die Diacetoxypinzette **7** als Rezeptor erweitert. Auch wurden erstmals mit der in der zentralen Naphthalineinheit mit einer Hydroxy- und einer Acetoxfunktion unsymmetrisch substituierten Pinzette **11** Assoziationskonstanten  $K_a$  bestimmt. Dabei stellte sich heraus, daß diese molekulare Pinzette elektronenarme Substrate ähnlich gut bzw. sogar besser assoziiert als die untersuchten molekularen Pinzetten **6** und **7**.

Außerdem ließ sich zeigen, daß Kationen wie z. B. *N*-Methyl-4-cyanpyridin **72** und *N*-Methylpyrazin **92** sehr stabile Komplexe mit den molekularen Pinzetten **7** und **11** bilden. Wurde als Lösungsmittel Chloroform verwendet, in dem die Kationen im allgemeinen sehr schlecht löslich waren, so wurden Assoziationskonstanten zwischen  $18000 \text{ M}^{-1}$  und  $55000 \text{ M}^{-1}$  gefunden. In den Tab. 3.1 und Tab. 3.2 sind einige Assoziationskonstanten exemplarisch aufgeführt:

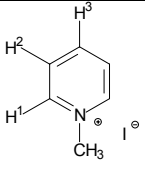
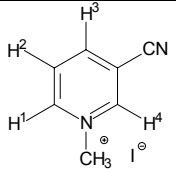
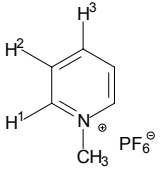
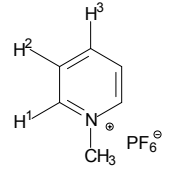
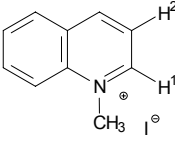
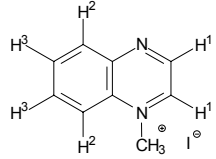
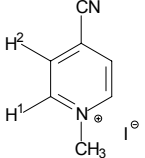
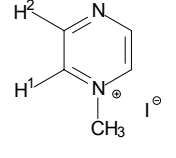
Tab. 3.1: Assoziationskonstanten  $K_a$  bei der Titration mit der Diacetoxypinzette **7** mit verschiedenen, neutralen Verbindungen bei 21°C in  $\text{CDCl}_3$ . Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Substrat	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	Substrat	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 <b>68<sup>a)</sup></b>	$110 \pm 10^{\text{a)}}$ $850 \pm 85^{\text{b)}}$	$-3.9$ $-2.8$	 <b>30</b>	$12 \pm 1$	$-1.7$
 <b>71</b>	$18 \pm 2$	$-1.5$	 <b>17</b>	$18 \pm 2$	$-1.7$
 <b>23</b>	$25 \pm 2$	$-1.9$	 <b>21</b>	$28 \pm 3$	$-2.0$
 	$25 \pm 3$	$-1.9$	 	$60 \pm 6$	$-2.4$

Substrat	$K_a$ / $M^{-1}$	$\Delta G$ / $kcal \cdot mol^{-1}$	Substrat	$K_a$ / $M^{-1}$	$\Delta G$ / $kcal \cdot mol^{-1}$
<b>22</b>			<b>18</b>		
 <b>13</b>	$10 \pm 1$	-1.5	 <b>74</b>	$12 \pm 1$	-1.5
 <b>12</b>	$7 \pm 1$	-1.1	 <b>52</b>	$204 \pm 20$	-3.1

<sup>a)</sup> Wert in  $CDCl_3$ , Dissertation Burkert<sup>[81]</sup>; <sup>b)</sup> in  $C_6D_6$

Tab. 3.2: Assoziationskonstanten  $K_a$  bei der Titration der Diacetoxypinzette **7** mit verschiedenen, kationischen Verbindungen bei 21°C. Die Berechnung von  $\Delta G$  erfolgte mit Gl. 2.26.

Gast	$K_a$ / $M^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gast	$K_a$ / $M^{-1}$	$\Delta G$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
 <b>85<sup>a)</sup></b>	$1070 \pm 50$	-4.1	 <b>73<sup>b)</sup></b>	$460 \pm 50$	-3.6
 <b>89<sup>a)</sup></b>	$166 \pm 17$	-3.0	 <b>89<sup>b)</sup></b>	$247 \pm 50$	-3.2
 <b>84<sup>a)</sup></b>	$520 \pm 50$	-3.7	 <b>90<sup>a)</sup></b>	$110 \pm 50$	-2.8
 <b>72<sup>a)</sup></b>	$406 \pm 40$	-3.5	 <b>92<sup>a)</sup></b>	$1100 \pm 110$	-4.1

<sup>a)</sup>  $\text{CDCl}_3$  : Aceton- $d_6$  (1:1), <sup>b)</sup>  $\text{CDCl}_3$  : Methanol- $d_4$  (1:1), <sup>c)</sup>  $\text{CDCl}_3$

Die Komplexe mit den hier gewählten kationischen Verbindungen sind im allgemeinen stärker als die mit neutralen Substraten.

### Temperaturabhängige Messung der Assoziationskonstanten $K_a$ zur Bestimmung der Aktivierungsparameter

Aus der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  können die Assoziationsenthalpie  $\Delta H$  und die Assoziationsentropie  $\Delta S$  berechnet werden. Dazu wird die Hoch- oder Tieffeldverschiebung der Gastsignale  $\Delta\delta$  in Gegenwart bzw. in Abwesenheit der molekularen Pinzetten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In dieser Arbeit wird dafür erstmals auch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Gastprotonen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, wobei auffiel, daß sich das Gastsignal in Abwesenheit einer molekularen Pinzette hoch- oder tieffeldverschoben hat (z.B. **68** für den Temperaturbereich von  $-30 - 30^\circ\text{C}$ :  $\Delta\delta = 0.03$  ppm in  $\text{CDCl}_3$ , **68** für den Temperaturbereich von  $7 - 55^\circ\text{C}$ :  $\Delta\delta = 0.15$  ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ). Wurde dies bei der Berechnung der Assoziationskonstante  $K_a$  berücksichtigt, so war die Veränderung von  $K_a$  bei in  $\text{CDCl}_3$  durchgeführten Titrationen gering, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  jedoch beträchtlich. Die folgenden beiden Tabellen zeigen dies:

Tab. 3.3: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **7@68** in Benzol- $d_6$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-3.3 \pm 0.1$	$-4.9 \pm 0.1$	$-5.6 \pm 0.6$
korrigiert	$-3.9 \pm 0.1$	$-3.9 \pm 0.5$	$-2.0 \pm 0.1$

Tab. 3.4: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **7@68** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-1.5 \pm 0.1$	$-2.5 \pm 0.1$	$-3.3 \pm 0.2$
korrigiert	$-1.5 \pm 0.1$	$-3.0 \pm 0.1$	$-5.2 \pm 0.4$

Bedingt durch die relativ starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_0$  von 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ , die auf eine signifikante Wechselwirkung zwischen

**68** und den Benzolsolvensmolekülen hinweist, muß diese bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $K_a$  und der daraus resultierenden thermodynamischen Parameter  $\Delta H$  und  $\Delta S$  mitberücksichtigt werden.

In  $\text{CDCl}_3$  ist die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastsignals nicht notwendig.

### Druckeinfluß auf die Komplexbildung

Auch der Einfluß des Drucks wurde auf die Komplexbildung mit **6** und **7** und den Gästen, 1,4-Dicyanbenzol **68**, *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** untersucht. Die aus den Messungen der druckabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren resultierenden Assoziationsvolumina sind nicht wesentlich von Null verschieden. Dagegen zeigen die aus den temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhaltenen Assoziationsentropien eine Variationsbreite von  $\Delta S = -15.3$  bis  $+7.6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Diese Ergebnisse werden als Beleg dafür gewertet, daß die Größe der Entropien nicht nur von den Assoziations- und Desolvatationsprozessen bestimmt wird, sondern außerdem durch die Substratmobilität im Komplex. In der nächsten Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Tab. 3.5: Aktivierungsvolumina und -parameter, Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  für die Komplexe der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** bei 25°C in deuteriertem Chloroform bzw. Benzol unter Druckeinfluß.

Wirt	Gast	$^1\text{H}$ -NMR-Titration		'Single point' $^1\text{H}$ -NMR-Analyse		Hochdruck- $^1\text{H}$ -NMR	
		$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\text{max}}$ / ppm	$\Delta H$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta V$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta\delta_{\text{max}}$ / ppm
<b>6</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	20 <sup>c)</sup>	2.8 <sup>c)</sup>	$-6.4 \pm 3$	$-15.3 \pm 3.1$	$-3.0 \pm 0.1$	2.5
<b>6</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	35	1.6 / 0.6	$-5.7 \pm 0.2$	$-14.1 \pm 2.1$	$+0.6 \pm 0.1$	1.4 / 0.6
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110 <sup>c)</sup>	4.3 <sup>c)</sup>	$-2.6 \pm 0.2$	$+0.5 \pm 0.5$	$+1.5 \pm 0.1$	4.2
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	145 <sup>c)</sup>	2.7 <sup>c)</sup>	$-3.8 \pm 0.2$	$-3.1 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.2$	2.7
<b>7</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	12	3.2	$-2.6 \pm 0.2$	$-3.8 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	18	1.6 / 0.6	$-2.1 \pm 0.2$	$-2.4 \pm 0.2$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110	4.1	$-1.9 \pm 0.2$	$+7.6 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	850	2.1	$-3.8 \pm 0.2$	$-0.2 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.4$	2.1

<sup>a)</sup>  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b)</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>c)</sup> [81]

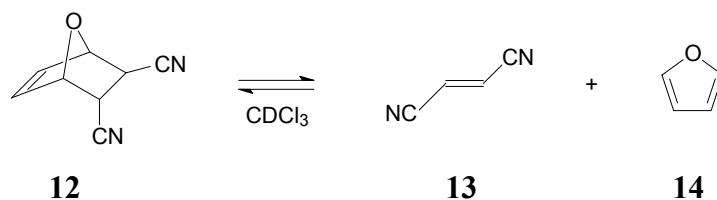
Dynamische Studien des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**

In dieser Arbeit wurde die kinetische Stabilität und die Substratmobilität der Komplexe der Diacetoxypinzette **7** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$  und in  $CD_2Cl_2$  untersucht. Mittels Linienformanalyse der temperaturabhängigen  $^1H$ -NMR-Spektren werden die Aktivierungsparameter  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta G^\ddagger$  bestimmt. Die Gibbs-Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger \approx 12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) für die Rotation von **70** in der Kavität der Diacetoxypinzette **7** in Toluol- $d_8$  unterscheiden sich nicht wesentlich von der in  $CD_2Cl_2$  gemessenen. Die Messung der Dissoziationsbarriere mit der Diacetoxypinzette **7** ist experimentell sehr schwierig, da eine Signalverbreiterung sowohl durch die Rotation des Gastes innerhalb der Pinzettenkavität als auch durch die Dissoziation verursacht wird.

### 3.3 Katalyse

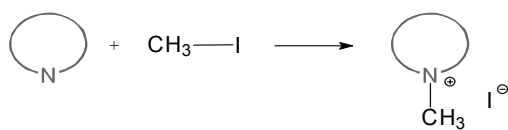
Die Diacetoxypinzette **7** wurde als Katalysator für Reaktionen mit Substraten eingesetzt, von denen bereits bekannt war, daß sie von **7** assoziiert wurden. Mit quantenmechanischen Berechnungen der elektrostatischen Potentialoberflächen (*EPS*) wurde vorab ermittelt, in welchem Ausmaß Edukte, Übergangszustände und Produkte positiv polarisiert sind, so daß sie attraktive Wechselwirkungen mit den Pinzetten eingehen können. Näher untersucht werden die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion des Cycloaddukts **12** aus Fumarsäuredinitril **13** und Furan **14** und die Menschutkin-Reaktion verschiedener Pyridinderivate mit Methyljodid **15**.


#### Retro-Diels-Alder-Reaktion:

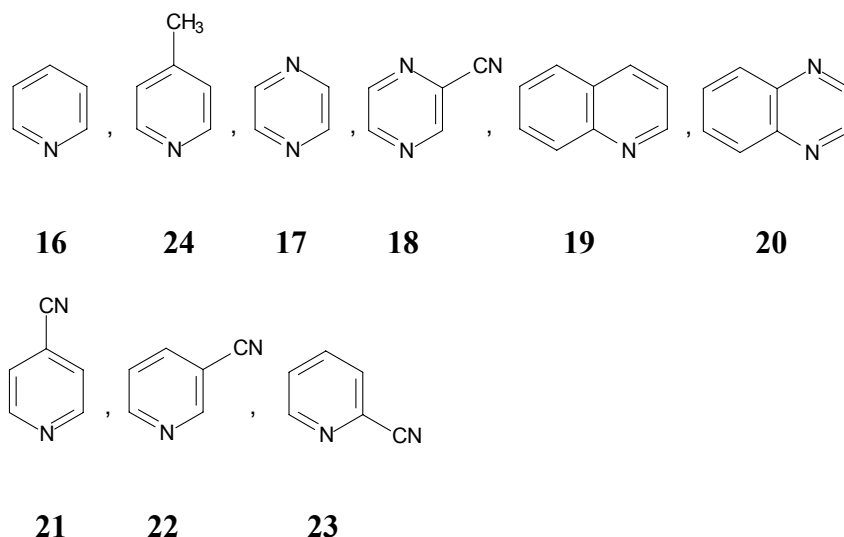


Die mit dem Michaelis-Menten-Ansatz ausgewerteten kinetischen Analysen zeigen, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen sowohl die außerhalb der Rezeptor-Kavität stattfindende *Retro*-Diels-Alder-Reaktion als auch die Komplex-Bildung der Pinzetten **6** und **7** mit dem entstehenden Produkt Fumarsäuredinitril **13**, die kompetitiv zur Eduktkomplexierung erfolgt, berücksichtigt werden muß. Nach dieser vollständigen Analyse ist die *Retro*-Diels-Alder-Reaktion von **12** in der Kavität von **6** und **7** bei 30°C um den Faktor 3.1 bzw. 4.9 schneller als die ohne Zusatz von **6** oder **7**. Der Zusatz des Diacetatpacers **26** zeigt keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die chemischen Verschiebungen von Edukten und Produkten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die kinetischen Messungen werden auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Allerdings führt die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der  $k_2$ -Werte zu keinen sinnvollen Aktivierungsparametern, obwohl die Regressionskoeffizienten der Arrheniusgleichung mit  $R^2 = 0.996 - 0.999$  in dem für Lösungskinetiken gefundenen Bereich liegen.



Menschutkin-Reaktion:

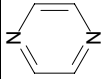
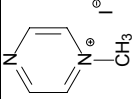
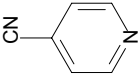
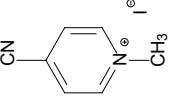
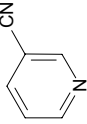
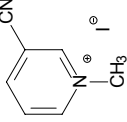
mit  :

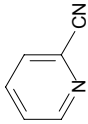
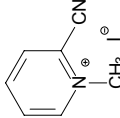
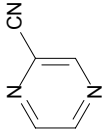
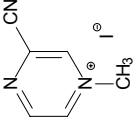


Die Pinzette **7** übt einen großen Effekt auf die Geschwindigkeit der Methylierung von Pyridinderivaten aus. Nach der mit Hilfe des Michaelis-Menten-Ansatzes ausgewerteten kinetischen Analyse wird die Reaktion des komplexierten Pyridinderivates gegenüber der in Abwesenheit der Pinzette stattfindenden Reaktion stark beschleunigt. Für die Pyridinderivate, mit denen sich keine Komplexierung mit der Pinzette **7** nachweisen ließ, lassen sich die Daten nicht mit dem Michaelis-Menten-Ansatz auswerten, so daß in diesen Beispielen die Geschwindigkeitskonstanten der Methylierung von komplexiertem Pyridinderivat unter den gewählten Bedingungen (mit einem großen Überschuß des jeweiligen Pyridinderivates) nicht zu bestimmen war. Bei der Methylierung von Pyrazin **17** sowie 4- und 3-Cyanpyridin **21** und **22** ist die durch die Pinzette **7** verursachte Reaktionsbeschleunigung mit rund 24 000, 14 500 und 16 000 sehr groß. Die Methylierung von 2-Cyanpyridin **23** und 2-Cyanpyrazin **18** wird dagegen lediglich um den Faktor von rund 1 000 bzw. 600 beschleunigt.

In der folgenden Tabelle werden die thermodynamischen und die kinetischen Parameter der Methylierung von Pyridin- und Pyrazinderivaten in Gegenwart und in Abwesenheit der Pinzette **7** zusammengefaßt:

Tab. 3.6: Übersicht über die thermodynamischen und kinetischen Parameter der Methylierung von Pyridinderivaten (Py) in Gegenwart und in Abwesenheit der Pinzette **7** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ :  $K_a$  [ $\text{M}^{-1}$ ] – Assoziationskonstante des Substrates,  $\Delta G_a$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $k_{\text{kat}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] – Geschwindigkeitskonstante der Methylierung von Py@**7**,  $k_{\text{unkat}}$  [ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ] – Geschwindigkeitskonstante der Methylierung von Py,  $\Delta G_{\text{kat}}^\ddagger$ ,  $\Delta G_{\text{unkat}}^\ddagger$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $K_{i,P}$  [ $\text{M}^{-1}$ ] – Assoziationskonstante des Produkts,  $\Delta G_{i,P}$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $\Delta G_{\text{ÜZ}} = \Delta G_{\text{unkat}}^\ddagger - (\Delta G_{\text{kat}}^\ddagger + \Delta G_a)$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] – Gibbs-Stabilisierungsenergie des Übergangszustandes der katalysierten Reaktion.

Substrat	$K_a$	$\Delta G_a$	$k_{\text{kat}}$	$\Delta G_{\text{kat}}^\ddagger$	$k_{\text{unkat}}$	$\Delta G_{\text{unkat}}^\ddagger$	$k_{\text{kat}} / k_{\text{unkat}}$	$\Delta G_{\text{ÜZ}}$	Produkt	$K_{i,P}$	$\Delta G_{i,P}$
 <b>17</b>	18	-1.7	$9.13 \cdot 10^{-3}$	$20.6 \pm 0.3$	$4.51 \cdot 10^{-7}$	$26.9 \pm 0.3$	23776	7.3	 <b>92</b>	16000	-5.8
 <b>21</b>	28	-2.0	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$20.5 \pm 0.3$	$8.61 \cdot 10^{-7}$	$26.6 \pm 0.3$	14578	8.1	 <b>72</b>	55000	-6.6
 <b>22</b>	25	-1.9	$4.28 \cdot 10^{-3}$	$21.1 \pm 0.1$	$3.18 \cdot 10^{-7}$	$27.1 \pm 0.1$	15793	7.9	 <b>73</b>	25000	-6.1

Substrat	$K_a$	$\Delta G_a$	$k_{\text{kat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{kat}}$	$k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{unkat}}$	$k_{\text{kat}} / k_{\text{unkat}}$	$\Delta G^\ddagger_{\text{ÜZ}}$	Produkt	$K_{i,P}$	$\Delta G_{i,P}$
 <b>23</b>	25	-1.9	$6.37 \cdot 10^{-5}$	$23.3 \pm 0.1$	$7.6 \cdot 10^{-8}$	$28.2 \pm 0.1$	978	7.0	 <b>114</b>	20000	-6.0
 <b>18</b>	60	-2.4	$2.35 \cdot 10^{-5}$	$24.1 \pm 0.1$	$4.5 \cdot 10^{-8}$	$27.3 \pm 0.1$	613	6.9	 <b>115</b>	20000	-6.0

Bei Berücksichtigung der Gibbs-Assoziationsenthalpie des Substrates  $\Delta G$  kann man aus dem Vergleich der Gibbs-Aktivierungsenthalpien der „unkatalysierten“ und der „katalysierten“ Reaktion die Gibbs-Enthalpie der Übergangszustandsstabilisierung  $\Delta G_{\ddot{U}Z}$  berechnen. Das Berechnungsverfahren wird am Beispiel des Gibbs-Enthalpie-Diagramms für die Methylierung von Pyrazin **17** gezeigt.

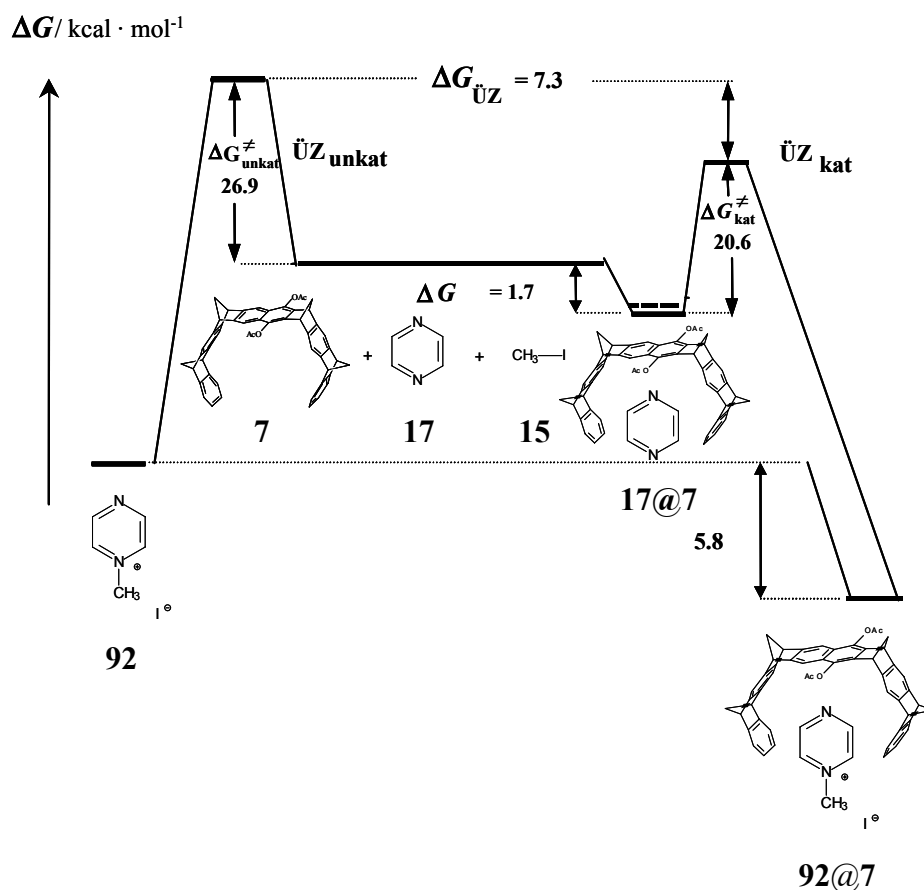


Abb. 3.4: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von Pyrazin **17** mit Methyljodid **15** in Gegenwart von **7** in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ ,  $\Delta G_{\ddot{U}Z} = \Delta G_{\text{unkat}}^{\ddagger} - (\Delta G_{\text{kat}}^{\ddagger} + \Delta G_a) = 26.9 - (20.6 - 1.7) = 7.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Die molekularen Pinzetten **6** und **7** konnten die ausgewählten Testreaktionen beschleunigen. Die Produkte der Menschutkin-Reaktion wurden jedoch besser als die Substrate gebunden, so daß die molekulare Pinzette aufgrund von Produktinhibierung nur in wenigen Katalysezyklen aktiv war.

### 3.4 Ausblick

Zunächst sollen die vorliegenden Daten der Menshutkin-Reaktion ausgewertet werden, auch im Hinblick auf die Komplexkonzentrationen, so daß für die Substrate Pyridin **16**, Chinolin **19**, Chinoxalin **20** und 4-Picolin **24**, die nicht von der molekularen Pinzette **7** assoziiert werden, bei der Reaktion mit Methyliodid **15** eine kinetische Analyse durchgeführt werden kann.

In folgenden Projekten soll versucht werden, Reaktionen zu finden, deren Produkte von molekularen Pinzetten weniger stark assoziiert werden, als die in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionsprodukte der Menshutkin-Reaktion, so daß die kompetitive Produktinhibierung zurückgedrängt wird und die Zahl der Katalysezyklen beträchtlich erhöht werden könnte. Die Substrate könnten mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen der elektrostatischen Oberflächen gezielt gesucht werden.

Weiterhin wäre interessant, Reaktionen in Gegenwart molekularer Pinzetten in polareren Medien, wie z. B. Wasser, durchzuführen, um die Katalyseeigenschaften der molekularen Pinzetten direkt mit Biorezeptoren vergleichen zu können. Bereits in Methanol lösliche molekulare Pinzetten wurden erfolgreich von Polkowska entwickelt.<sup>[107]</sup>

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Bei Bedarf wurden die Lösungsmittel nach den in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet. Sollten Lösungen und Lösungsmittel zusätzlich sauerstofffrei eingesetzt werden, so wurden sie mindestens zehn Minuten lang im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurde weitere zehn Minuten Argon durch die Lösung bzw. das Lösungsmittel geleitet.

Thermolysen:

Die zu maximal 2/3 mit Lösung gefüllten Ampullen wurden nach folgender Prozedur von Sauerstoff befreit: Die gefüllte Glasampulle wurde zunächst nach Kühlung auf  $-78^{\circ}\text{C}$  in einer Isopropanol / Trockeneis-Kältemischung im Ölpumpenvakuum evakuiert. Danach wurde der Zugang zur Vakuumpumpe abgesperrt, die Kühlung entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Ampulle mit Argon beschickt, der Zugang verschlossen und der Vorgang erneut durchgeführt. Zuletzt wurde die gekühlte, evakuierte Ampulle abgeschmolzen.

Hochdruckexperimente:

Die Syntheseveruche unter Hochdruckbedingungen erfolgten in einer thermostatisierbaren 14 kbar-Hochdruckanlage der Firma *Hofer* (Mülheim/Ruhr). Als Reaktionsgefäße dienten beidseitig abgeschmolzene, mit Triethylamin desaktivierte PTFE-Schrumpfschläuche (Fa. *Bemu*, Krefeld).

Chromatographie:

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit DC-Platten mit Fluoreszenzindikator SIL G/UV<sub>254</sub> der Firma *Machery und Nagel* durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Anfärben in einer Iod-Kammer. Zur präparativen Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.0063-0.2 mm) der Firma *Fluka* als stationäres Phasenmaterial verwendet.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden unter Verwendung eines Mikroskop-Heiztisches (Fa. Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

## 4.2 Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie:

Für die selbständige Messung von NMR-Spektren stand ein Varian Gemini XL 200 zur Verfügung. Die ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente zur Charakterisierung neuer Substanzen und alle temperaturabhängigen NMR-Messungen wurden durch Herrn Dipl.-Ing. H. Bandmann, Frau U. Giebel und Herrn Dr. T. Schaller unter Verwendung der Spektrometer Bruker AMX 300, Bruker DPX 300 und Bruker Avance DRX 500 durchgeführt. Folgende zweidimensionale NMR-Experimente fanden bei der Strukturaufklärung Anwendung: *HH-COSY*, *CH-COSY*, *HH-NOESY*, *HMQC* (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) und *HMBC* (*Heteronuclear Multiple Bond Connectivity*).

Die Festkörper-NMR-Spektren wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Spiess angefertigt. Die Messungen wurden an Bruker-Spektrometern (DRX 700 bzw. DSX 500) bei Larmorfrequenzen von 700.1 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 176.1 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) bzw. 500.1 MHz durchgeführt.

Die druckabhängigen NMR-Spektren wurden an der Universität Lausanne im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Merbach durch Herrn Dr. R. Ruloff unter Verwendung eines Bruker ARX 400 Spektrometers und eines in Lausanne entwickelten Hochdruckprobenkopfes angefertigt.

Die chemischen Verschiebungen werden in  $\delta$ -Werten relativ zu Tetramethylsilan (0 ppm) angegeben. Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dient der undeuterte Anteil des jeweils verwendeten Lösungsmittels als Referenzsignal ( $\text{CDCl}_3$ : 7.24 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.15 ppm, Aceton- $d_6$ : 2.05 ppm,  $\text{CD}_3\text{CN}$ : 1.98 ppm, Methanol- $d_4$ : 3.34 ppm, DMSO- $d_6$ : 2.49 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ : 5.28 ppm) und bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren das Signal des Lösungsmittels. Signalmultiplizitäten werden durch folgende Buchstaben und deren Kombinationen gekennzeichnet: s Singulett, d Dublett, t Triplett, q Quadruplett, m Multiplett. Die Stereochemie unterscheidbarer  $^1\text{H}$ -Kerne an einem Kohlenstoffatom wird durch die Buchstaben *i* (innen, zur Molekülmitte hin) und *a* (außen, von der Molekülmitte weg), sowie *E* (Entgegen) und *Z* (Zusammen), gekennzeichnet.  $\text{H}'$  und  $\text{H}''$  symbolisieren diastereotope  $^1\text{H}$ -Kerne.

#### Cyclovoltammetrie:

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden an der Universität Siegen im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Schmittl durch Herrn Dr. W. Demuth durchgeführt.

#### Massenspektroskopie:

Die Massenspektren mit niedriger (MS) und hoher Auflösung (HR-MS) wurden von Herrn Dipl.-Ing. W. Karow unter Verwendung eines VG ProSpec 3000 Massenspektrometers (Fision Instruments) angefertigt.

#### IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden an einem FTIR 1600 (Perkin-Elmer) und FTS 135 (Bio-Rad) Spektrometer angefertigt. Die Substanzen wurden ausschließlich in Form von KBr-Preßlingen oder -verreibungen vermessen.

#### UV/Vis-Spektroskopie:

Für die Messung der Spektren stand ein Dioden-Array-Spektrometer FG/Cosytec/RS422 (J&M Tidas) zur Verfügung. Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm und Feststoffe als KBr-Verreibung in diffuser Reflektion gemessen.

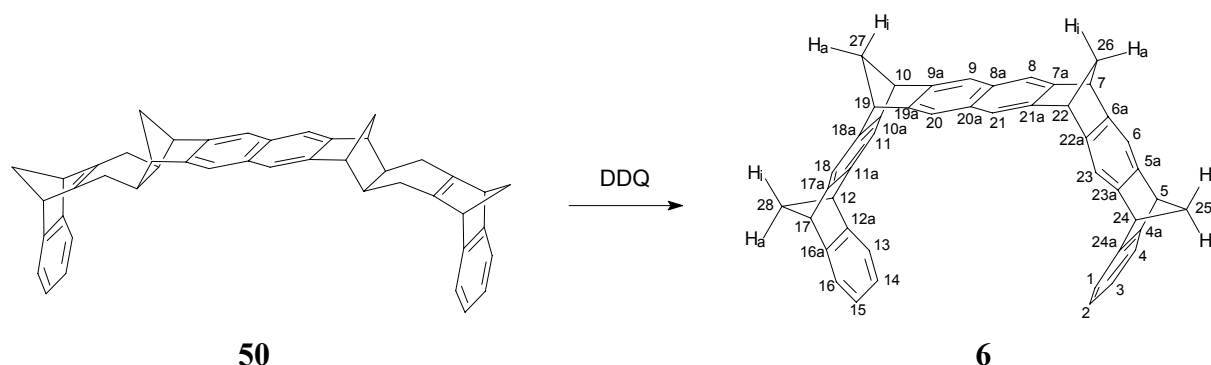
#### Kristallstrukturanalysen:

Die Kristallstrukturen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Boese an der Universität Essen durch Herrn Dipl.-Ing. D. Bläser unter Verwendung eines SMART-CCD Diffraktometers (Siemens) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ermittelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS) gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als reitende Gruppen mit dem 1.2-fachen isotropen U-Wert des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.



### 4.3 Synthesen

Darstellung von (5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24 $\alpha$ ) 5,7,10,12,17,19,22,24-octahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen<sup>[81]</sup>

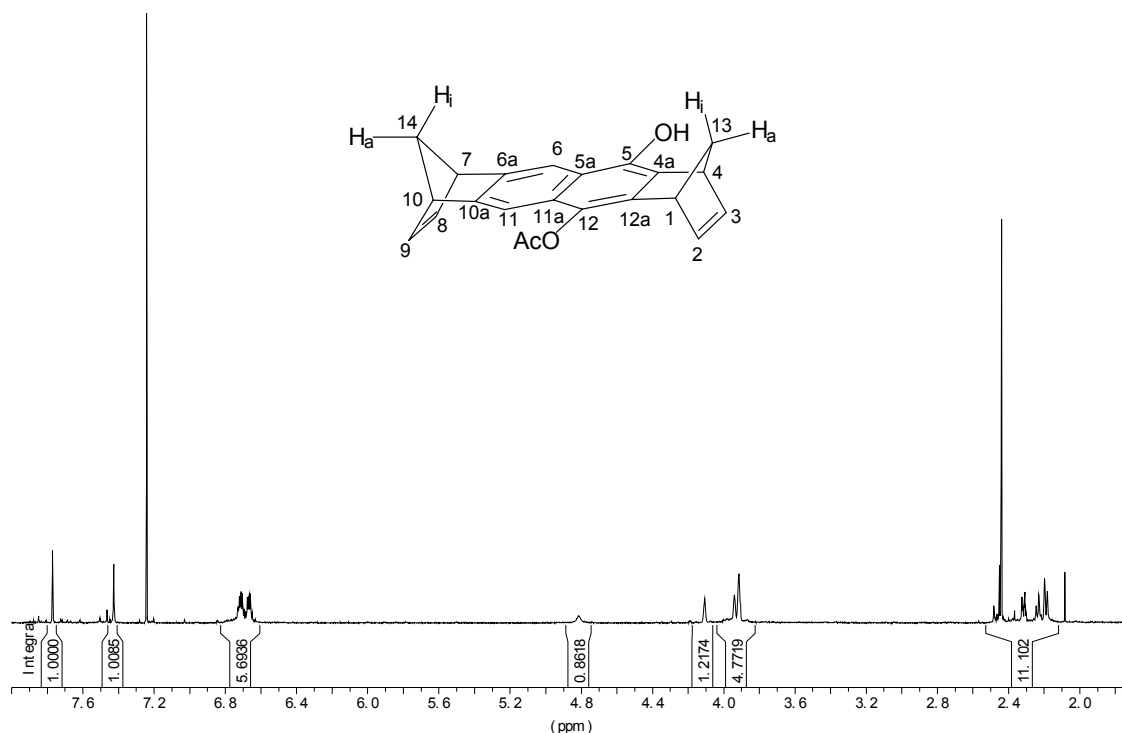


200 mg (0.34 mmol) (5 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,18 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24 $\alpha$ ) 5,6,6 $\alpha$ ,7,10,10 $\alpha$ ,11,12,17,18,18 $\alpha$ ,19,22,22 $\alpha$ ,23,24-hexadecahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen **50**<sup>[81]</sup> und 611 mg (2.65 mmol) DDQ werden in 20 mL wasserfreiem Toluol gelöst. In einem auf 120°C vorgeheizten Ölbad wird diese Lösung unter Argon zwei Stunden lang erhitzt. Nach Abkühlen auf 40°C gibt man 0.3 mL 1,4-Cyclohexadien hinzu. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum am Rotationsverdampfer eingedunstet und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat = 40/1) vorgereinigt. Anschließend wird das vorgereinigte Produkt mittels HPLC über eine Kieselgelsäule (Laufmittel: n-Heptan/Ethylacetat = 75/25) gereinigt. Es lassen sich 115 mg (0.2 mmol, 58%) **6** als weißer Feststoff isolieren (Schmp. >300°C).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.45 ppm (m, 4 H, 25-H<sup>i</sup>, 25-H<sup>a</sup>, 28-H<sup>i</sup>, 28-H<sup>a</sup>), 2.47 (dm, 2 H, <sup>2</sup>J(26-H<sup>a</sup>, 26-H<sup>i</sup>) = 8 Hz, 26-H<sup>a</sup>, 27-H<sup>a</sup>), 2.52 (dm, 2 H, 26-H<sup>i</sup>, 27-H<sup>i</sup>), 4.06 (s, 4 H, 5-H, 12-H, 17-H, 24-H), 4.16 (s, 4 H, 7-H, 10-H, 19-H, 22-H), 6.76 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.05 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.07 (s, 4 H, 6-H, 11-H, 18-H, 23-H), 7.29 (s, 4 H, 8-H, 9-H, 20-H, 21-H).

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 50.49 ppm (d, C-7, C-10, C-19, C-22), 51.02 (d, C-5, C-12, C-17, C-24), 64.83 (t, C-26, C-27), 67.63 (t, C-25, C-28), 116.15 (d, C-6, C-11, C-18, C-23), 119.40 (d, C-8, C-9, C-20, C-21), 121.53 (d, C-1, C-4, C-13, C-16), 124.14 (d, C-2, C-3, C-14, C-15), 130.21 (s, C-8 $\alpha$ , C-20 $\alpha$ ), 146.96 (s, C-6 $\alpha$ , C-10 $\alpha$ , C-18 $\alpha$ , C-22 $\alpha$ ), 147.12 (s,



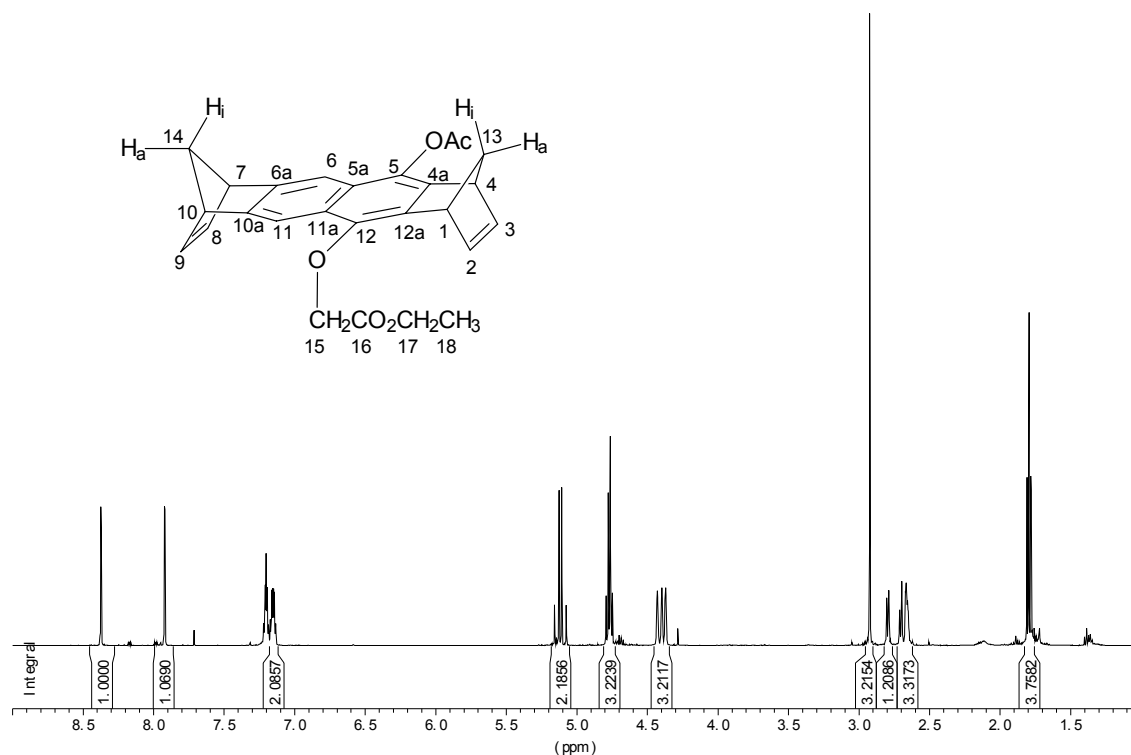


$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.44 ppm (m, 4 H, 13- $\text{H}^i$ , 13- $\text{H}^a$ , 14- $\text{H}^a$ , 14- $\text{H}^a$ ), 2.44 (s, 3 H, - $\text{COCCH}_3$ ), 3.91 (m, 3 H, 1-H, 7-H, 10-H), 4.11 (s, 1 H, 4-H), 4.81 (s, 1 H, OH), 6.67 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H), 7.43 (s, 1 H, 6-H), 7.79 (s, 1 H, 11-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.80 ppm (q,  $\text{COOCH}_3$ ), 45.62 (d, C-1), 47.49 (d, C-4), 49.81 (d, C-7, C-10), 65.93 (d, C-13), 67.11 (d, C-14), 112.89 (s, C-6), 113.48 (t, C-11), 122.47 (t, C-11a), 124.37 (d, C-5a), 128.79 (d, C-12), 134.01 (d, C-5), 138.61 (d, C-8), 141.65 (s, C-2, C-3, C-9), 148.39 (d, C-6a, C-10a), 149.38 (d, C-4a, C-12a), 169.67 (s, - $\text{OOCCH}_3$ ).

Die Signale  $\delta$  = 47.49, 49.81; 65.93, 67.11, 112.89, 113.48; 122.47, 124.37, 128.79, 134.01; 138.41, 141.65; 148.39, 149.38 können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.



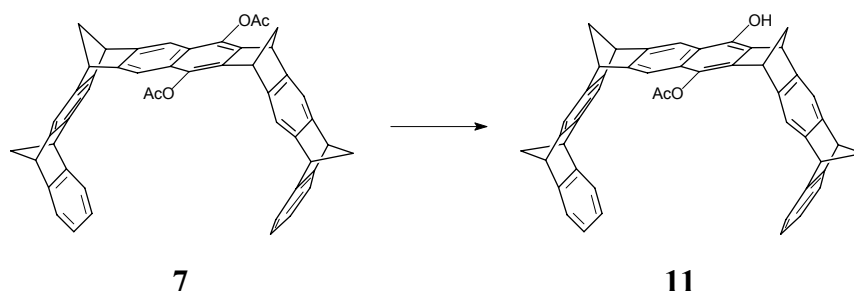


$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.79 ppm (t, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.68 (m, 4 H,  $13\text{-H}^i$ ,  $13\text{-H}^a$ ,  $14\text{-H}^a$ ,  $14\text{-H}^i$ ), 2.92 (s, 3 H,  $-\text{COCCH}_3$ ), 4.40 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 7-H, 10-H), 4.76 (m, 4 H,  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  + 1 H), 5.12 (q, 2 H,  $-\text{OCH}_2\text{COOEt}$ ), 7.16 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H), 7.92 (s, 1 H, 6-H), 8.37 (s, 1 H, 11-H).

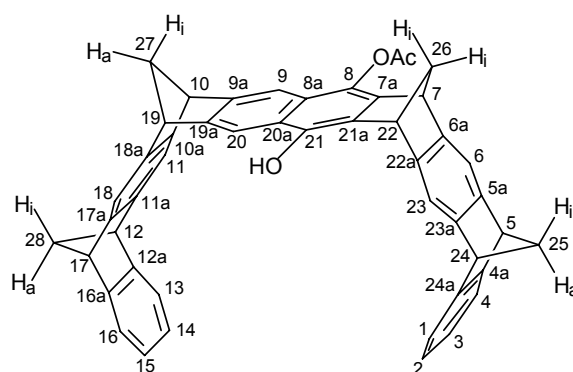
$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.21 ppm (C-18,  $\text{COOCH}_3$ ), 20.79 (C-20), 47.18 (C-1), 47.32 (C-4), 49.80 (C-7, C-10), 61.23 (C-17), 65.54 (C-13), 67.13 (C-14), 71.11 (C-15), 112.90 (C-6), 114.34 (C-6), 124.61 (C-11a), 125.38 (C-5a), 135.98 (C-4a, C-12a), 138.96 (C-11), 141.71 (C-2), 141.94 (C-3), 142.02 (C-8), 142.31 (C-9), 142.23 (C-5, C-12), 148.93 (C-6a), 149.47 (C-10a), 169.36 (C-18, C-19). (s,  $-\text{OOCCH}_3$ ).

Die Signale  $\delta$  = 47.18; 47.32, 135.98; 136.08, 141.71; 141.94; 142.02; 142.31 können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.

Darstellung von 8-Acetoxy-21-Hydroxy-(5 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,12 $\alpha$ ,17 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,24 $\alpha$ ) 5,7,10,12,17,19,22,24-octahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen



100 mg (0.14 mmol) **7**, 33 mg (0.58 mmol) Kaliumhydroxid und 85 mg (0.32 mmol) [18]Krone-6 werden unter Argon zusammengegeben. Anschließend werden 2.5 mL Dioxan hinzugefügt, und die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren in ein Gemisch aus 20 mL Eiswasser, 5 mL verdünnter Salzsäure (4 M) und 20 mL Dichlormethan gegeben. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan, die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit Wasser, anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingedunstet und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgearbeitet (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat = 3/1). Es lassen sich 90 mg (0.136 mmol) **11** als weißer Feststoff isolieren (Schmp. > 300°C). Die Ausbeute beträgt 94%.



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.43 ppm (s, 3 H,  $-\text{COCCH}_3$ ), 2.44 (m, 6 H,  $25\text{-H}^i$ ,  $25\text{-H}^a$ ,  $26\text{-H}^a$ ,  $27\text{-H}^a$ ,  $28\text{-H}^i$ ,  $28\text{-H}^a$ ), 2.49 (dm, 1 H,  $^2J(27\text{-H}^i, 27\text{-H}^a) = 8 \text{ Hz}$ ,  $27\text{-H}^i$ ), 2.51 (dm, 1 H,  $^2J(26\text{-H}^i, 26\text{-H}^a) = 8 \text{ Hz}$ ,  $26\text{-H}^i$ ), 4.05 (s, 2 H, 12-H, 17-H), 4.06 (s, 2 H, 5-H, 24-H), 4.13 (s, 1 H, 10-H), 4.15 (s, 1 H, 19-H), 4.18 (s, 1 H, 7-H), 4.34 (s, 1 H, 22-H), 6.76 (m, 4 H, 2-H,

3-H, 14-H, 15-H), 7.04 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.06 (s, 1 H, 23-H), 7.07 (s, 1 H, 6-H), 7.09 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.26 (s, 1 H, 9-H), 7.62 (s, 1 H, 20-H).

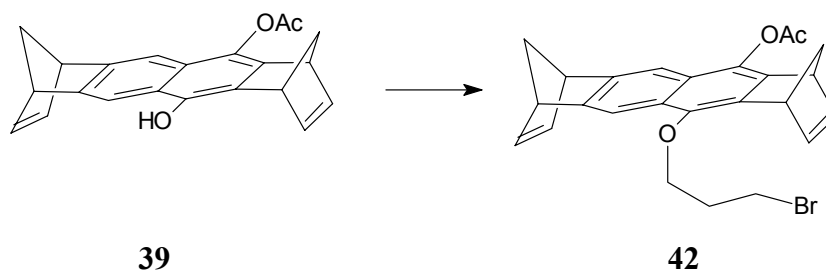
Die Signale  $\delta = 7.06$  und  $7.07$  können nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.84$  ppm (q,  $\text{COOCH}_3$ ), 46.36 (d, C-22), 48.09 (d, C-7), 50.59 (d, C-19), 50.66 (d, C-10), 51.02 (d, C-5, C-12, C-17, C-24), 64.04 (t, C-26), 64.86 (t, C-27), 67.61 (t, C-25, C-28), 112.77 (d, C-9), 113.39 (d, C-20), 116.06 (d, C-23), 116.23 (d, C-18), 116.27 (d, C-11), 116.83 (d, C-6), 121.54 (d, C-4), 121.57 (d, C-1), 121.61 (d, C-13, C-16), 122.74 (s, C-8a), 124.06 (d, C-3), 124.10 (d, C-2), 124.18 (d, C-14, C-15), 124.21 (s, C-20a), 128.54 (s, C-7a), 133.65 (s, C-8), 137.52 (s, C-21a), 141.93 (s, C-21), 145.71 (s, C-23a), 146.07 (s, C-5a), 146.66 (s, C-17a), 146.81 (s, C-11a), 147.32 (s, C-22a), 147.67 (s, C-6a), 147.74 (s, C-18a), 147.80 (s, C-10a), 147.95 (s, C-4a, C-24a), 148.32 (s, C-12a, C-16a), 150.48 (s, C-19a), 150.58 (s, C-9a), 169.66 (s,  $-\text{OOCCH}_3$ ).

Die Signale  $\delta = 50.59, 50.66; 116.06, 116.23, 116.27, 116.83; 121.54, 121.57, 121.61; 124.06, 124.10, 124.18; 145.71, 146.07, 146.66, 146.81, 147.32, 147.67, 147.74, 147.80; 147.95, 148.32; 150.48, 150.58$  können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.

Darstellung von 5-Acetoxy-12-brompropan-(1 $\alpha$ ,4 $\alpha$ ,7 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ) 1,4,7,10-tetrahydro-1,4:7,10-tetramethanodecacen

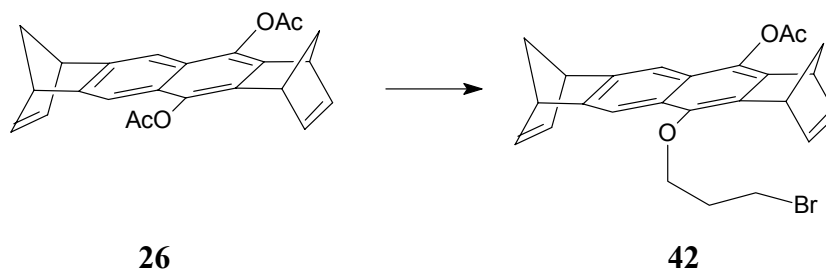
### 1. Variante



Zu einer Lösung aus 2 mL THF und 24 mg (0.09 mmol) Natriumhydrid, das zuvor von Paraffin befreit wurde, werden unter Argon 100 mg (0.03 mmol) **39** in 10 mL THF gegeben und 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1.51 g (7.48 mmol) 1,3-Dibrompropan hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht zum Sieden erhitzt.

Anschließend lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und hydrolysiert vorsichtig das überschüssige Natriumhydrid mit Wasser. Danach wird die wäßrige Lösung dreimal mit jeweils etwa 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgearbeitet (Laufmittel für die ersten Fraktionen (200 mL): Cyclohexan, anschließend: Cyclohexan/Ethylacetat = 3/1). Es lassen sich 96 mg (0.208 mmol) **42** als weißer Feststoff isolieren (Schmp. > 300°C). Die Ausbeute beträgt 75%.

## 2.Variante

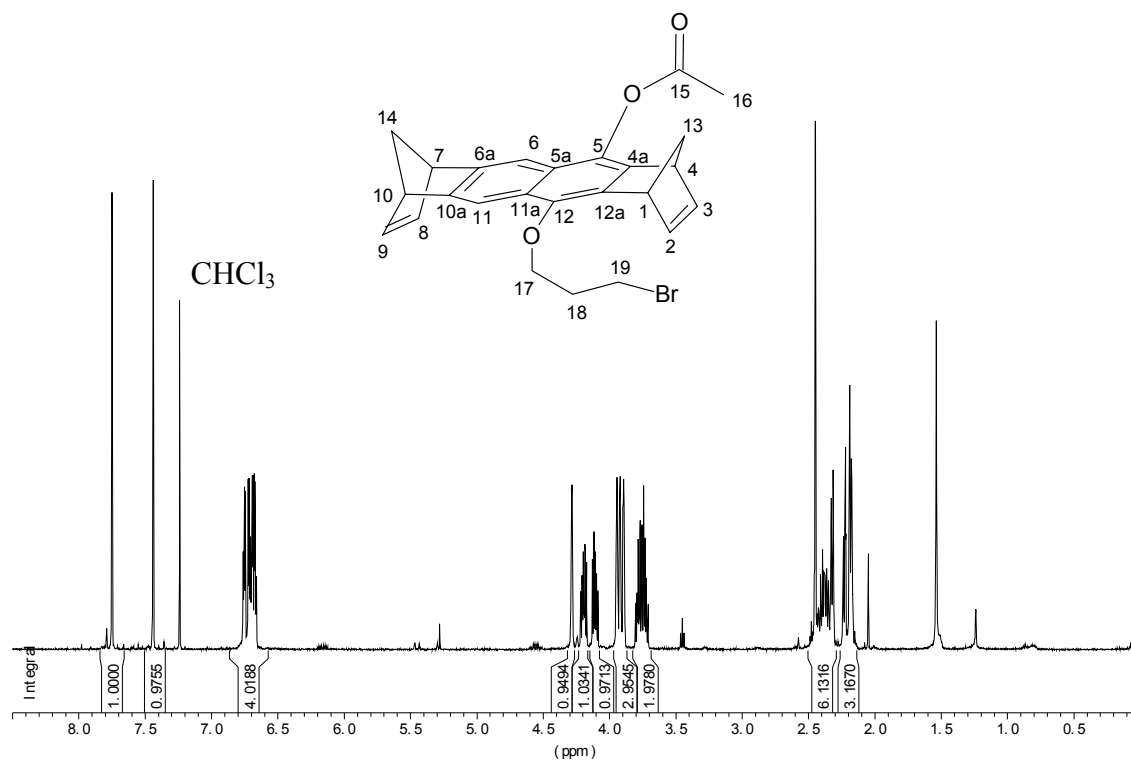


0.3 g (8.1 mmol) **26**, 0.18 g (3.2 mmol) Kaliumhydroxid und 0.3 g (1.13 mmol) [18]Krone-6 werden unter Argon zusammengegeben. Danach werden ca. 10 mL Dioxan hinzugefügt, und die Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 1.51 g (7.48 mmol) 1,3-Dibrompropan hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird etwa eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt über Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Cyclohexan). Die Reaktionsmischung wird unter starkem Rühren in ein Gemisch aus 40 mL Eiswasser, 10 mL verdünnter Salzsäure (4 M) und 40 mL Dichlormethan gegeben. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan, die vereinigten organischen Phasen werden viermal mit Wasser, anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgearbeitet (Laufmittel für die ersten Fraktionen (200 mL): Cyclohexan, anschließend: Cyclohexan/Ethylacetat = 3/1). Es lassen sich 175 mg (0.387 mmol) **42** als weißer Feststoff isolieren (Schmp. > 300°C). Die Ausbeute beträgt 49%.



Summenformel:  $C_{25}H_{23}O_3Br$  (452.34 g/mol)

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 451 (40)  $[M^+]$ , 410 (90)  $[M^+ - COCH_3]$ , 287 (100)  $[M^+ - CH_2CH_2CH_2Br - COCH_3]$



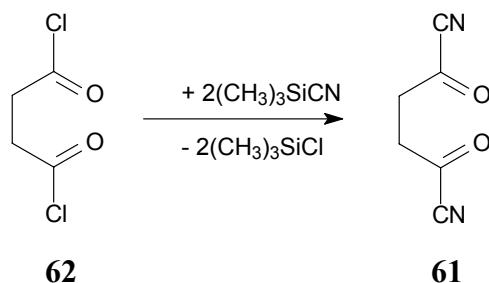
$^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.18 ppm (m, 6 H, 13- $H^i$ , 13- $H^a$ , 14- $H^a$ , 14- $H^i$ ,  $CH_2$ ), 2.44 (s, 3 H,  $-OCCH_3$ ), 3.77 (m, 2 H,  $CH_2Br$ ), 3.91 (s, 3 H, 4- $H$ , 7- $H$ , 10- $H$ ), 4.11 (m, 2 H,  $OCH_2$ ), 4.28 (s, 1 H, 1- $H$ ), 6.68 (m, 4 H, 2- $H$ , 3- $H$ , 8- $H$ , 9- $H$ ), 7.44 (s, 1 H, 6- $H$ ), 7.75 (s, 1 H, 11- $H$ ).

$^{13}C$ -NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 20.81 ppm (C-16,  $COOCH_3$ ), 30.36 (C-18), 33.39 (C-19), 47.18 (C-1, C-4), 47.29 (C-17), 65.53 (C-7, C-10), 67.13 (C-13), 71.46 (C-14), 112.97 (C-6), 113.99 (C-11), 124.55 (C-5a), 125.75 (C-11a), 135.76 (C-5, C-12), 139.00 (C-9), 142.03 (C-2, C-3, C-8, C-9), 145.79 (C-15, C-17), 148.76 (C-6a, C-10a), 149.27 (C-4a, C-12a), 169.43 (C-19). ( $OOCCH_3$ ).

Die Signale  $\delta$  = 47.18, 47.29; 112.97, 113.99; 124.55, 125.75; 135.76, 136.01; 148.76, 149.27 können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.

## Synthesen der Gäste

Darstellung von 2,5-Dioxohexandinitril **61**<sup>[98]</sup>

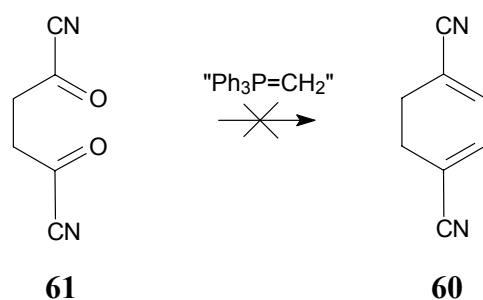


Bei Raumtemperatur werden 6 g (60 mmol) Cyantrimethylsilan und 3.87 g (25 mmol) Bernsteinsäuredichlorid **62** unter Argon zusammengegeben. Das Gemisch wird 29 Stunden auf 40°C erhitzt. Das entstandene Chlortrimethylsilan wird unter Vakuum abdestilliert, das Produkt bleibt in Form eines gelben Feststoffs zurück. Die Ausbeute an **61** beträgt 99%.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.16 ppm (s, 4 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.75 ppm (CH<sub>2</sub>), 112.729 (CN), 173.56 (C=O).

Versuche zur Darstellung von 2,5-Dicyanhexa-1,5-dien **60**



Variante 1:

Unter Argon werden in einem 100 mL Dreihalskolben 0.7 g (0.029 mol) Natriumhydrid, das zuvor von Paraffin befreit wurde, in 8 mL DMSO zugegeben. Die Mischung wird 45 Minuten auf 80°C erhitzt (intensive Wasserstoffentwicklung). Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung

von 8 g (28 mmol) in Ölpumpenvakuum getrockneten Methyltriphenylphosphoniumbromid in 15 mL DMSO tropfenweise zugegeben. Nach 30minütigem Rühren der orangefarbenen Lösung werden 2,5-Dioxohexandinitril-Lösung in 9 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Die Lösung verfärbt sich sofort schwarz, eine Trennung mittels Dünnschichtchromatographie ist nicht möglich.

#### Variante 2:

Unter Argon werden 2.74 g (7.7 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 0.3 g (7 mmol) Natriumamid in 15 mL THF in einem Dreihalskolben zusammengegeben und bei Raumtemperatur 15 Minuten gerührt. Die Lösung wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung aus 0.5 g (3.7 mmol) 2,5-Dioxohexandinitril in 10 mL THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nach beendeter Zugabe 19 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die schwarze Lösung in 100 mL destilliertes Wasser gegeben und fünfmal mit 75 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingengt. Eine Trennung mittels Dünnschichtchromatographie ist nicht möglich.

#### Variationen:

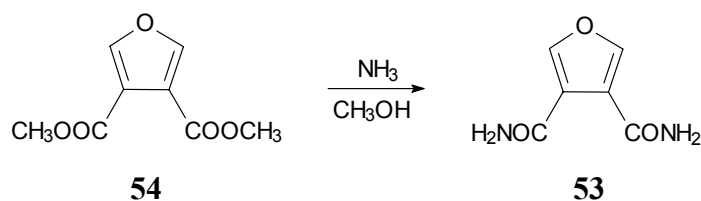
- Wittigreagenz wird vorgelegt und die Diketoverbindung wird zugetropft, inverse Reaktionsführung, indem die Diketoverbindung vorgelegt und das Wittigreagenz zugetropft wird.
- Bei gleichbleibender Menge an Diketoverbindung wird die Menge des Lösungsmittels variiert (10-100 mL).
- Basen: Natriumhydrid, Natriumamid, Kaliumcarbonat, *n*-Butyllithium,
- Lösungsmittel: DMSO, THF, Acetonitril,
- Temperatur: Raumtemperatur,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ .

#### Variante 3<sup>[174]</sup>:

Zu einer Suspension von 0.39 g (6 mmol) Zinkstaub und 0.2 mL Dibrommethan in 10 mL getrocknetem THF werden unter Argon 2.2 mL Titan-tetrachlorid (1 M in Dichlormethan, 2.2 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Die eintretende Reaktion ist stark exotherm. Die Lösung verfärbt sich sofort dunkelbraun und wird 15 Minuten gerührt. Anschließend wird

eine Lösung von 0.136 g (1 mmol) 2,5-Dioxohexandinitril in 5 mL THF hinzugefügt. Danach wird die Lösung fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 10 mL Diethylether verdünnt, mit 20 mL 1 N Salzsäure und anschließend mit 20 mL einer gesättigten, wäßrigen Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewünschte Produkt wird nicht erhalten.

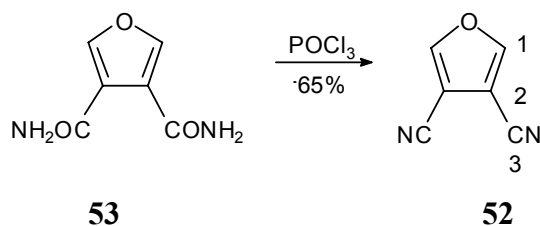
Darstellung von 3,4-Dicarbamylfuran **53**<sup>[93]</sup>



Ein Gemisch aus 7 g (0.038 mol) Dimethyl-3,4-furandicarboxylat **54**, 25 mL wäßriger Ammoniaklösung (20%ig) und 5 mL Methanol wird in einer geschlossenen Glasampulle fünf Stunden im Dampfbad erhitzt. Nach beendeter Reaktion kristallisiert der Feststoff aus, wird abgetrennt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3.5 g (0.035 mol, 59% Ausbeute) **53** eines Feststoffs in Form weißer Kristalle (Schmp. 270-275°C).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.26 ppm (s, 2 H).

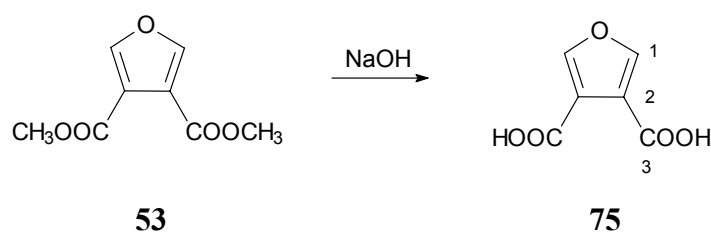
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 126.14 ppm (C-2), 153.78 (C-1), 179.53 (C-3).

Darstellung von 3,4-Dicyanfuran **52**<sup>[93]</sup>

0.34 g (2.2 mmol) 3,4-Dicarbamylamid **53** werden in 4 mL POCl<sub>3</sub> suspendiert und für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die klare Lösung wird auf Eis gegeben und zwei Stunden gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und die Mutterlauge mit Ether extrahiert. Die Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 0.17 g (1.44 mmol, 65% Ausbeute) eines weißen Feststoffs **52** (Schmp. 160-161°C).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 8.89 ppm (s, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 98.13 ppm (C-2), 110.53 (C-3), 153.50 (C-1).

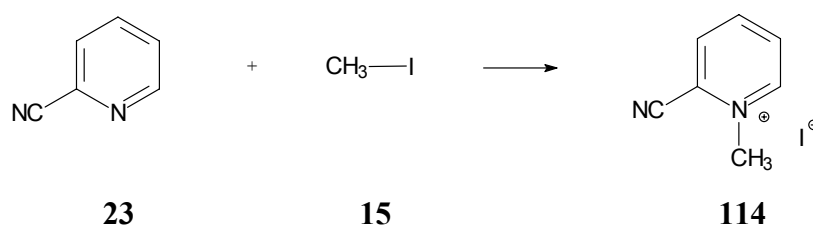
Darstellung von 3,4-Furandicarbonsäure **75**

2.01 g (0.011 mol) Dimethoxyfuran **53** werden in 10 mL Dioxan gelöst, und 20 mL einer 0.1 M Lösung Natriumhydroxid werden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird ca. zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird die stark alkalische Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Beim starken Ansäuern fällt das Produkt aus. Die wäßrige Lösung wird mit Dichlormethan extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und man erhält 0.92 g (6.7 mmol, 61% Ausbeute) **75** in Form eines weißen Feststoffs.

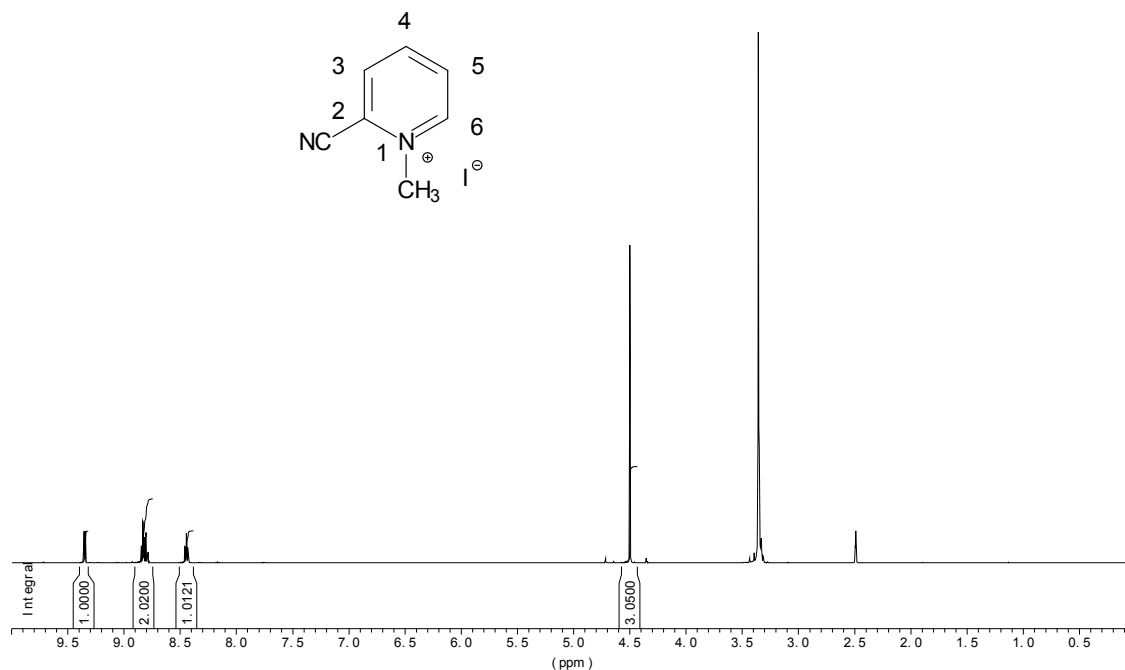
$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.24 ppm (s, 2 H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 121.53 ppm (C-2), 152.28 (C-1), 165.59 (C-3).

#### Darstellung von 2-*N*-Methyl-cyanpyridiniumiodid **114**



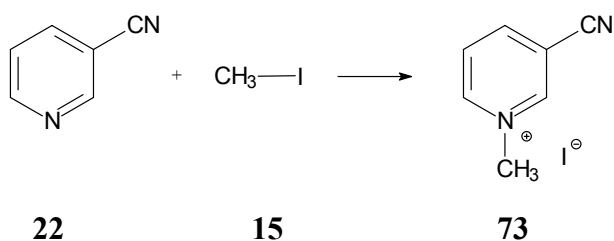
Eine Lösung von 1.00 g (9.6 mmol) 2-Cyanpyridin **23** und 1.68 g (15.0 mmol) Methyljodid **15** in 10 mL Tetrahydrofuran wird zwanzig Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der entstandene orange-gelbe Feststoff abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Man erhält 0.50 g **114** in Form eines orange-gelben Salzes (2.0 mmol, 21% Ausbeute).



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 4.50 ppm (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 8.44 (m, 1 H, 5-H), 8.80 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 9.34 (m, 1 H, 6-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 48.98 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 111.20 (CN), 127.55 (C-5), 131.39 (C-3), 133.34 (C-2), 146.11 (C-4), 149.07 (C-6).

#### Darstellung von 3-*N*-Methyl-cyanpyridiniumiodid **73**

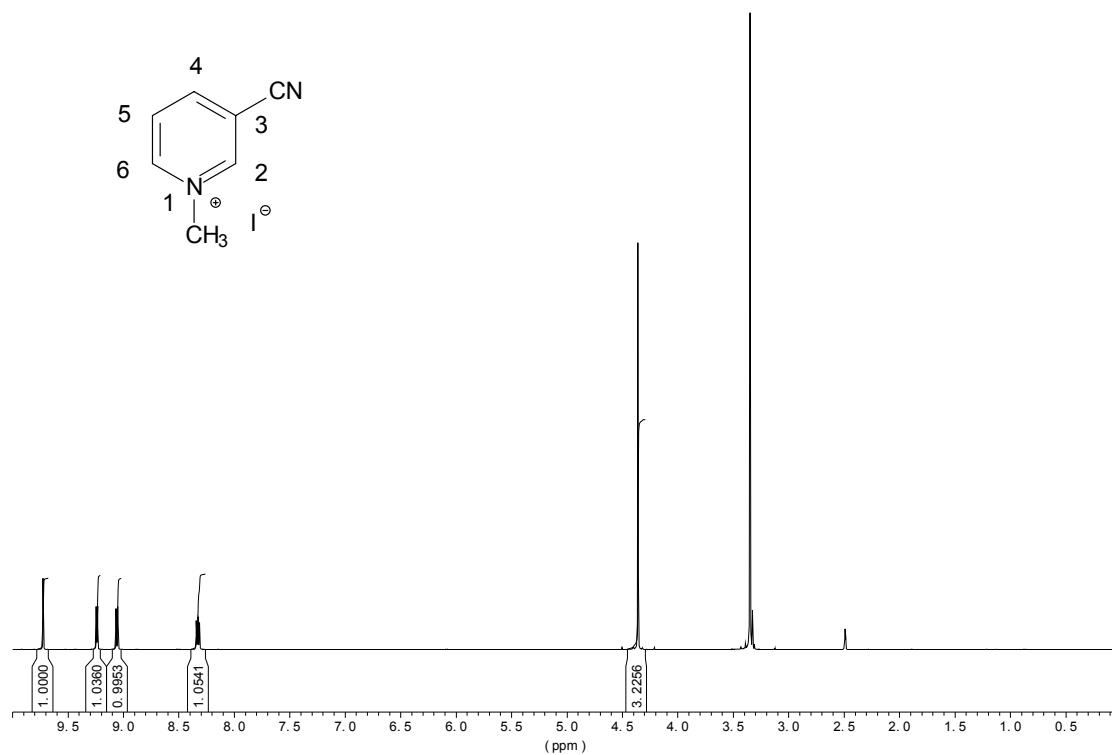


Eine Lösung von 1.00 g (9.6 mmol) 3-Cyanpyridin **22** und 1.68 g (15.0 mmol) Methyliodid **15** in 10 mL Tetrahydrofuran wird zwanzig Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der entstandene, dunkelgelbe Feststoff

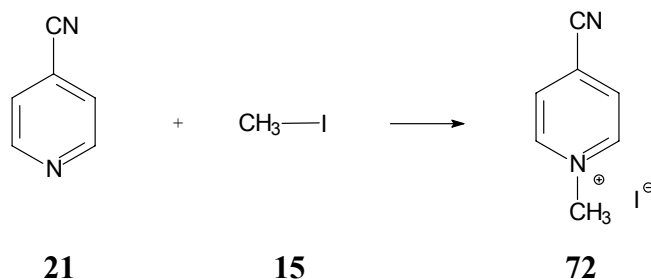
abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Man erhält 1.41 g (5.7 mmol, 59% Ausbeute) **73** in Form eines dunkelgelben Salzes.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 4.36 ppm (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 8.33 (t, 1 H,  $^2J(5\text{-H}, 4\text{-H}) = 6$  Hz,  $^2J(5\text{-H}, 6\text{-H}) = 8$  Hz, 5-H), 9.05 (d, 1 H,  $^2J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 7$  Hz, 4-H), 9.23 (d, 1 H,  $^2J(5\text{-H}, 6\text{-H}) = 7$  Hz, 6-H), 9.72 (s, 1 H, 2-H).

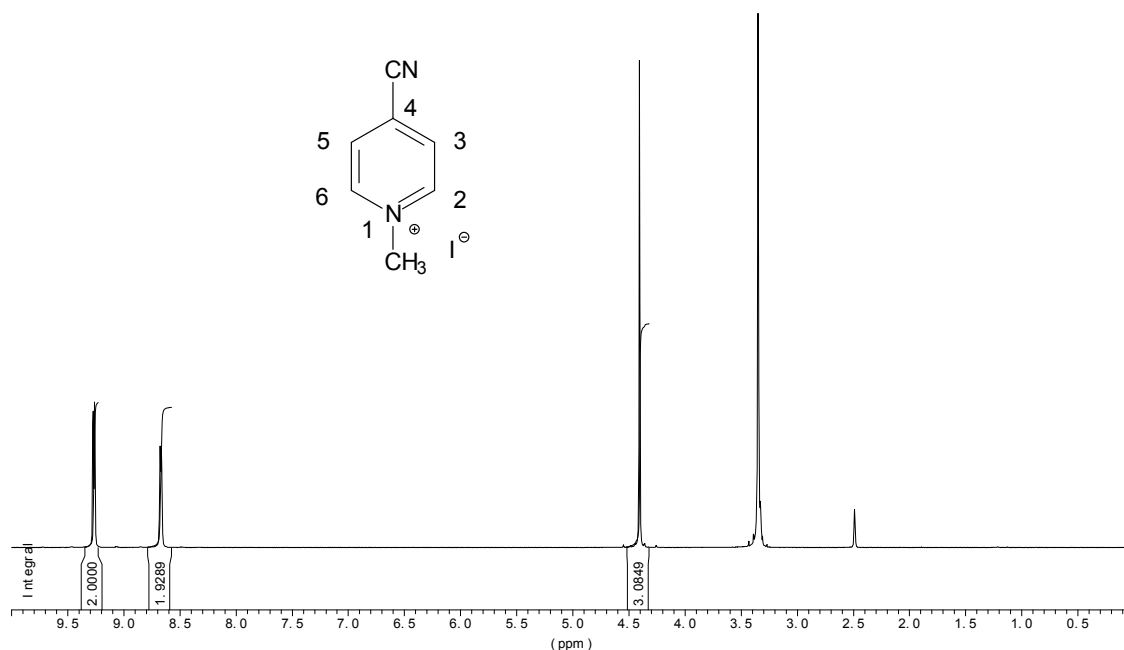
$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 48.63 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 112.15 (CN), 113.87 (C-3), 127.98 (C-5), 148.09 (C-4), 149.10 (C-2), 149.71 (C-6).





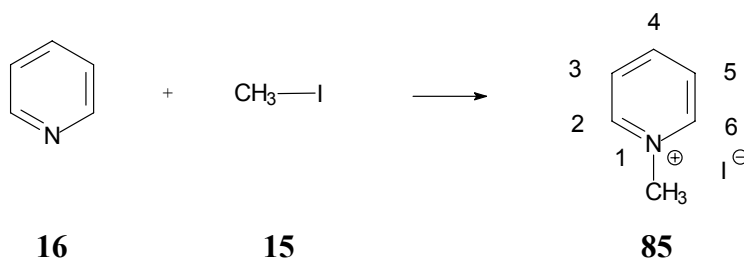
Darstellung von 4-*N*-Methyl-cyanpyridiniumiodid **72**

Eine Lösung von 1.00 g (9.6 mmol) 4-Cyanpyridin **21** und 1.68 g (15 mmol) Methyljodid **15** in 10 mL Tetrahydrofuran wird zwanzig Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der entstandene, orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Man erhält 0.71 g (6.7 mmol, 70% Ausbeute) **72** in Form eines orangefarbenen Salzes.



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 4.40 ppm (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 8.67 (d, 2 H, <sup>2</sup>*J* (5-H, 6-H) = 6 Hz, 3-H, 5-H), 9.27 (d, 2 H, <sup>2</sup>*J* (3-H, 2-H) = 6 Hz, 2-H, 6-H).

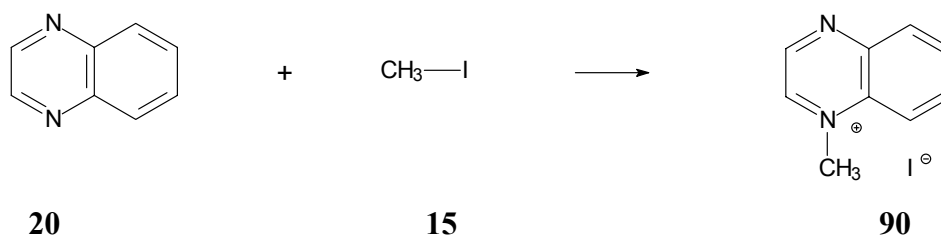
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 48.98 ppm (CH<sub>3</sub>), 114.81 (CN), 126.59 (C-3), 130.47 (CH, C-2, C-4), 146.97 (CH, C-1, C-5).

Darstellung von *N*-Methylpyridiniumiodid **85**

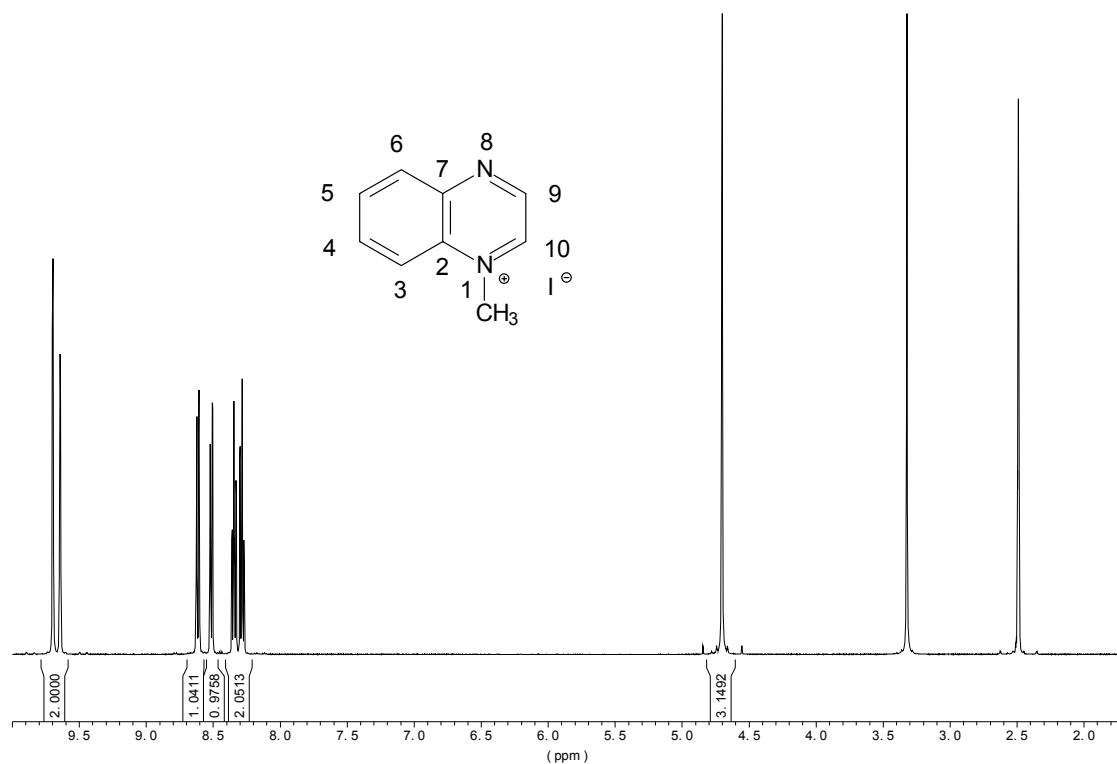
Eine Lösung von 0.4 mL (9.6 mmol) Pyridin **16** und 1.68 g (15 mmol) Methyljodid **15** in 10 mL Tetrahydrofuran wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird der entstandene, hellgelbe Feststoff abfiltriert und mit THF gewaschen. Man erhält 2.11 g (8.5 mmol, 89% Ausbeute) **85** in Form eines hellgelben Salzes.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 4.93 ppm (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 8.21 (m, 2 H, 3-H, 5-H), 8.48 (m, 1 H, 1-H, 4-H), 9.04 (m, 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 49.21 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 128.42 (C-3, C-5), 136.36 (C-4), 148.87 (CH, C-2, C-6).

Darstellung von *N*-Methylchinoxaliniumiodid **90**

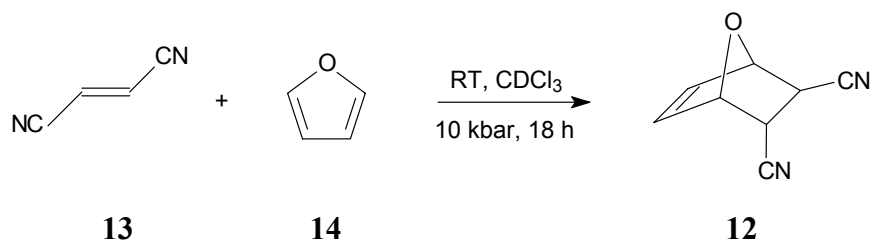
3.05 g (23.4 mmol) Chinoxalin **20**, 3.36 g (23.4 mmol) Methyljodid **15** und 10 mL Ether bei Raumtemperatur zusammengeben und 36 Stunden gerührt. Die Lösung verfärbt sich rot. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene, orange Feststoff abfiltriert. Man erhält 2.50 g (10.1 mmol, 44% Ausbeute) **90** in Form eines orangefarbenen Salzes.



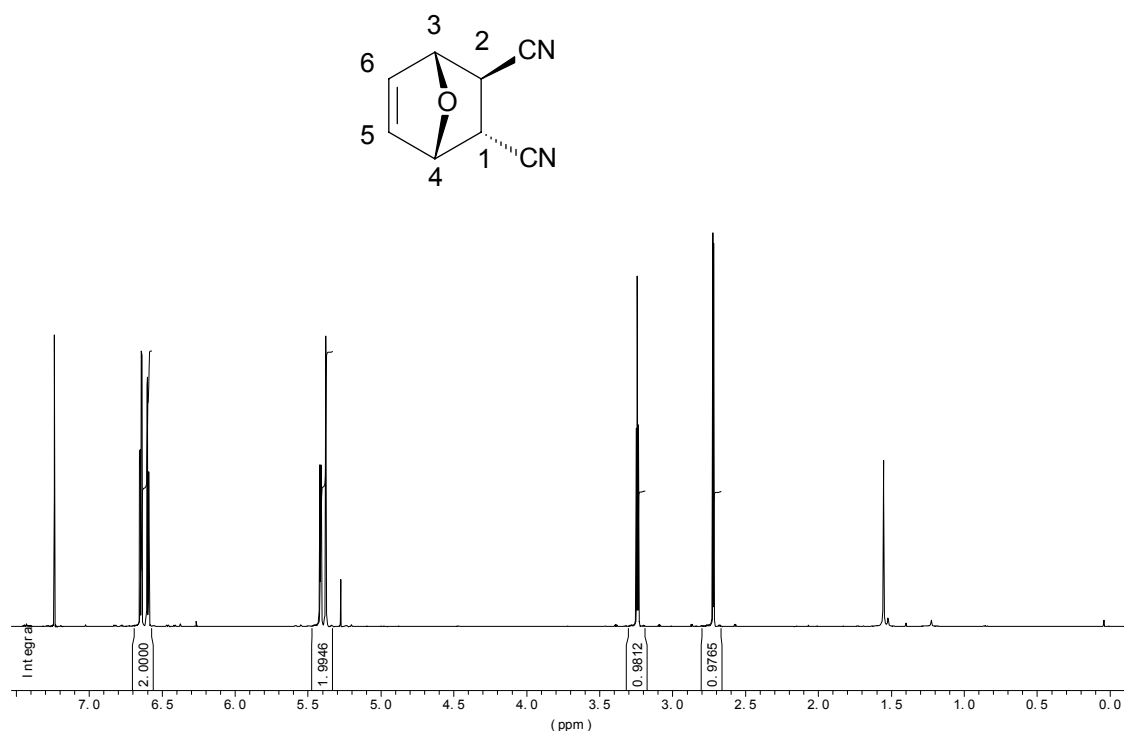
$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO):  $\delta$  = 4.70 ppm (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 8.28 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 8.50 (m, 1 H, 6-H), 8.61 (m, 1 H, 3-H), 9.67 (m, 2 H, 9-H, 10-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz, DMSO):  $\delta$  = 45.63 ppm (CH<sub>3</sub>), 119.58 (CH, C-3), 130.76 (CH, C-5), 130.92 (CH, C-4), 133.57 (CH, CH-6), 135.53 (CH, C-2), 141.49 (C, C-7), 144.68 (CH, C-10), 148.07 (CH, C-9).

## Darstellung von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonitril

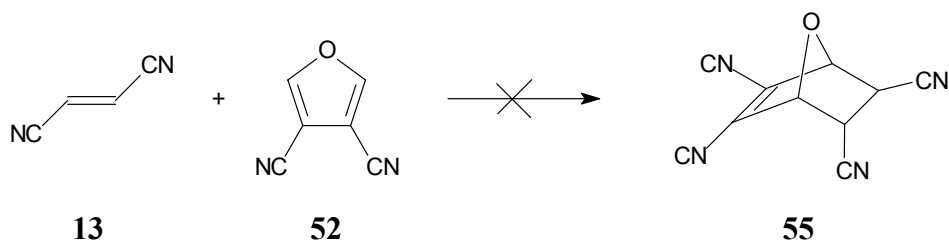


0.24 g (3.5 mmol) Furan **14** und 0.23 g (3 mmol) Fumarsäuredinitril **13** werden in 1 mL deuteriertem Chloroform gelöst. Die Lösung wird in einen PTFE-Schrumpfschlauch eingeschmolzen und bei Raumtemperatur 24 Stunden bei 10 kbar gehalten. Anschließend werden das Lösungsmittel und das überschüssige Furan abdestilliert. Die Ausbeute ist quantitativ, man erhält 0.43 g (3 mmol) **12** in Form eines weißen Feststoffs.



$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.72 ppm (d, 1 H, 2-H), 3.24 (t, 1 H, 1-H), 5.38 (m, 1 H, 3-H), 5.42 (d, 1 H, 4-H), 6.60 (dd, 1 H, 6-H), 6.65 (dd, 1 H, 5-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 33.67 ppm (CH, C-2), 35.05 (CH, C-1), 79.48 (CH, C-3), 82.67 (CH, C-2, C-4), 117.04 (CN, C), 118.23 (CN, C), 135.71 (CH, C-6), 136.26 (CH, C-5).

Versuch zur Darstellung von 7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3,5,6-tetracarbonitril **55**

0.23 g (2.0 mmol) 3,4-Dicyanofuran **52** und 0.15 g (2 mmol) Fumarsäuredinitril **13** werden in 2 mL deuteriertem Chloroform gelöst. Die Lösung wird in einen PTFE-Schrumpfschlauch eingeschmolzen unter verschiedenen Bedingungen thermolysiert:

VersuchsNr.	<i>T</i> / °C	<i>p</i> / kbar	<i>t</i> / h	Umsatz / %
1	RT	5	24	-
2	55	5	24	-
3	50	5	48	-
4	RT	5	72	-
5	100	12	48	-

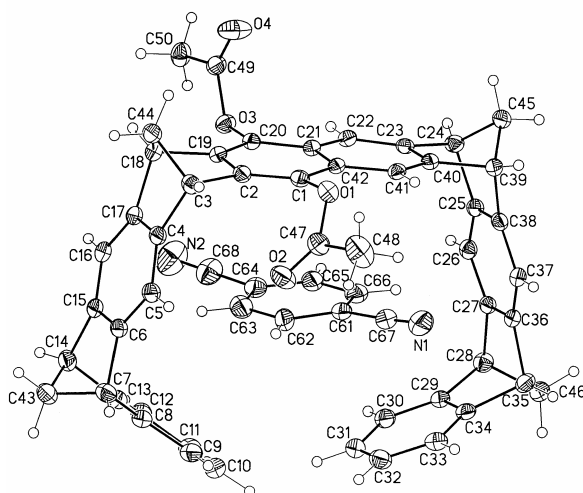
Unter den genannten Bedingungen findet keine Reaktion statt.

## 5 Anhang

### 5.1 Kristallstrukturdaten

#### 5.1.1 Komplex **68@7** der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2@ \text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{O}_4$



Tab. 5.1: Kristallstruktur und Daten  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})_2@ \text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{O}_4$  und Strukturverfeinerung graknfm.

Molekülformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{O}_4 * \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$
Molmasse	828.92
berechnete Dichte	1.304 g/cm <sup>3</sup>
F(000)	1736
Temperatur	203(2) K
Kristallgröße	0.24 x 0.08 x 0.05 [mm]
Kristallfarbe	farblos
Kristallbeschreibung	rod
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen	$a = 19.1741(14)$ Å $b = 12.3870(9)$ Å $c = 19.3916(14)$ Å
Volumen	$4221.9(5)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Gesamtzahl unabhängiger Komplexe	10464 [ $R(\text{int}) = 0.0705$ ]
Daten / Beschränkung / Parameter	4340 / 0 / 577
Strukturverfeinerung von $F^2$	0.694
R	$R1 = 0.1082$ , $wR2 = 0.0867$
maximale, restliche Elektronendichte	0.245 and $-0.169$ e.Å <sup>-3</sup>

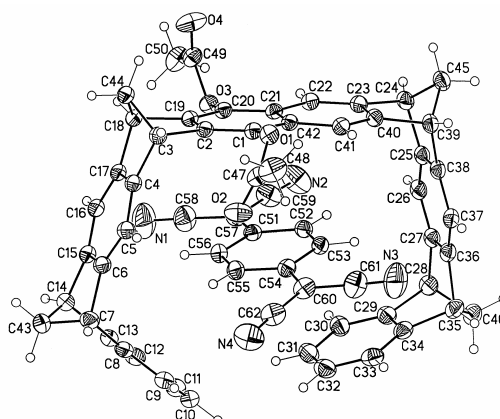
Tab. 5.2: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotropische ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) für die Darstellung (graknfm). U(eq) ist definiert als eine dritte Spur für den orthogonalen  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3993(1)	436(1)	6109(1)	37(1)
O(2)	3704(1)	4932(1)	5936(1)	36(1)
O(3)	5269(1)	342(1)	6732(1)	59(1)
O(4)	2679(1)	4779(1)	4849(1)	71(1)
C(1)	3981(1)	1575(1)	6091(1)	30(1)
C(2)	4360(1)	2176(1)	5766(1)	31(1)
C(3)	4924(1)	1941(1)	5403(1)	36(1)
C(4)	5671(1)	2480(1)	5915(1)	32(1)
C(5)	6360(1)	2049(1)	6401(1)	35(1)
C(6)	6928(1)	2778(1)	6801(1)	35(1)
C(7)	7724(1)	2617(1)	7419(1)	41(1)
C(8)	7647(1)	2997(1)	8138(1)	38(1)
C(9)	7625(1)	2452(1)	8748(1)	45(1)
C(10)	7518(1)	3035(2)	9307(1)	50(1)
C(11)	7428(1)	4141(2)	9252(1)	51(1)
C(12)	7426(1)	4694(1)	8624(1)	44(1)
C(13)	7539(1)	4114(1)	8074(1)	37(1)
C(14)	7529(1)	4423(1)	7305(1)	40(1)
C(15)	6806(1)	3892(1)	6728(1)	34(1)
C(16)	6110(1)	4323(1)	6262(1)	35(1)
C(17)	5549(1)	3589(1)	5849(1)	33(1)
C(18)	4717(1)	3747(1)	5304(1)	36(1)
C(19)	4245(1)	3308(1)	5708(1)	31(1)
C(20)	3780(1)	3801(1)	5984(1)	29(1)
C(21)	3399(1)	3201(1)	6354(1)	28(1)
C(22)	2950(1)	3706(1)	6695(1)	30(1)
C(23)	2608(1)	3093(1)	7052(1)	29(1)
C(24)	2139(1)	3365(1)	7512(1)	33(1)
C(25)	2654(1)	3033(1)	8320(1)	30(1)
C(26)	3083(1)	3636(1)	8955(1)	32(1)
C(27)	3552(1)	3066(1)	9591(1)	31(1)
C(28)	4147(1)	3435(1)	10359(1)	37(1)
C(29)	4918(1)	3134(1)	10347(1)	35(1)
C(30)	5514(1)	3735(1)	10323(1)	39(1)
C(31)	6122(1)	3198(2)	10258(1)	46(1)
C(32)	6136(1)	2085(2)	10226(1)	44(1)
C(33)	5547(1)	1474(1)	10269(1)	42(1)
C(34)	4944(1)	2006(1)	10333(1)	36(1)
C(35)	4195(1)	1604(1)	10346(1)	38(1)
C(36)	3596(1)	1943(1)	9585(1)	32(1)
C(37)	3187(1)	1341(1)	8946(1)	32(1)
C(38)	2706(1)	1912(1)	8319(1)	31(1)
C(39)	2232(1)	1538(1)	7514(1)	32(1)
C(40)	2674(1)	1951(1)	7065(1)	29(1)
C(41)	3103(1)	1442(1)	6751(1)	29(1)

	x	y	z	U(eq)
C(42)	3492(1)	2060(1)	6396(1)	28(1)
C(43)	8128(1)	3615(1)	7271(1)	46(1)
C(44)	4642(1)	2794(1)	4767(1)	43(1)
C(45)	1589(1)	2390(1)	7286(1)	37(1)
C(46)	4073(1)	2482(1)	10849(1)	44(1)
C(47)	4665(1)	−93(1)	6481(1)	43(1)
C(48)	4518(1)	−1266(1)	6522(1)	77(1)
C(49)	3139(1)	5339(1)	5302(1)	38(1)
C(50)	3204(1)	6529(1)	5274(1)	46(1)
C(61)	4945(1)	2098(1)	8182(1)	41(1)
C(62)	5483(1)	2306(1)	7881(1)	47(1)
C(63)	5607(1)	3352(2)	7730(1)	49(1)
C(64)	5209(1)	4190(2)	7874(1)	44(1)
C(65)	4694(1)	3982(2)	8197(1)	49(1)
C(66)	4565(1)	2931(2)	8349(1)	48(1)
C(67)	4765(1)	993(2)	8277(1)	53(1)
C(68)	5321(1)	5271(2)	7667(1)	61(1)
N(1)	4608(1)	112(2)	8316(1)	73(1)
N(2)	5409(1)	6122(2)	7480(1)	90(1)

### 5.1.2 Komplex der Diacetoxypinzette **7** mit Tetra-*p*-benzochinodimethan **69** mit eingeschlossenem Chloroform **69** · CHCl<sub>3</sub>@**7**

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>4</sub>@C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>



Tab. 5.3: Kristallstruktur und Daten C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>4</sub>@C<sub>50</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> und Strukturverfeinerung graknfm.



---

Name	X	Y	Z
O1	3.39479	3.95928	13.01312
O2	3.14949	6.00987	12.10699
O3	8.48634	4.77155	15.19764
O4	9.17836	2.70351	14.72352
C1	4.66158	4.26853	13.53813
C2	5.72345	4.51135	12.73042
C3	5.88349	4.65618	11.22377
H3	5.16771	4.32642	10.67527
C4	6.32738	6.11043	11.00096
C5	5.67434	7.20263	10.43245
H5	4.78937	7.12954	10.06800
C6	6.37771	8.40243	10.41029
C7	5.99108	9.80976	9.93090
H7	5.27450	9.86972	9.29502
C8	5.84901	10.64218	11.20127
C9	4.75759	11.18729	11.84709
H9	3.87875	11.11821	11.46698
C10	4.96922	11.83292	13.06393
H10	4.22405	12.22774	13.52208
C11	6.22603	11.92906	13.61196
H11	6.33945	12.37571	14.45430
C12	7.34186	11.37737	12.97122
H12	8.21931	11.43744	13.35605
C13	7.13652	10.74496	11.76050
C14	8.07715	9.98080	10.82949
H14	9.01437	10.17447	10.90528
C15	7.65995	8.51915	10.96688
C16	8.29097	7.43582	11.56780
H16	9.16007	7.51932	11.96688
C17	7.61241	6.22895	11.55209
C18	7.97393	4.85882	12.12023
H18	8.90480	4.69019	12.28314
C19	7.02389	4.63862	13.28934
C20	7.22016	4.53290	14.62609
C21	6.13125	4.27415	15.50465
C22	6.31665	4.13425	16.91360
H22	7.19311	4.19528	17.30018
C23	5.23367	3.91173	17.70412
C24	5.08535	3.84073	19.22733
H24	5.86051	3.58569	19.73296
C25	4.44651	5.18236	19.56886
C26	4.98742	6.33463	20.11905
H26	5.88055	6.35328	20.47023
C27	4.17406	7.45251	20.15840
C28	4.46393	8.89777	20.57550
H28	5.19262	9.03733	21.18498
C29	4.49306	9.67723	19.25859
C30	5.51873	10.25522	18.54431
H30	6.41504	10.24926	18.88779
C31	5.21349	10.85013	17.31314

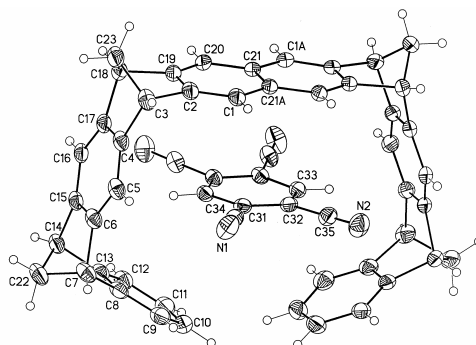
---

Name	X	Y	Z
H31	5.91696	11.25645	16.80178
C32	3.92811	10.86122	16.83286
H32	3.74042	11.28824	15.99383
C33	2.88749	10.25520	17.54184
H33	1.99197	10.24793	17.19588
C34	3.17721	9.66469	18.76026
C35	2.33776	8.86635	19.74907
H35	1.38564	8.97934	19.70420
C36	2.86637	7.43610	19.65162
C37	2.32233	6.28146	19.07894
H37	1.43078	6.26713	18.72328
C38	3.13773	5.15714	19.04576
C39	2.96989	3.79224	18.36921
H39	2.07099	3.49902	18.20236
C40	3.91562	3.86279	17.16881
C41	3.70098	3.96678	15.82029
H41	2.81142	3.90812	15.46408
C42	4.81580	4.15679	14.95400
C43	7.39308	10.30498	9.47357
H43A	7.74978	9.79446	8.74299
H43B	7.40341	11.24156	9.26307
C44	7.27396	3.94890	11.06985
H44A	7.25807	3.02544	11.33184
H44B	7.64496	4.03900	10.18903
C45	3.83415	2.92313	19.31976
H45A	3.99681	2.04229	18.97435
H45B	3.47665	2.87206	20.20923
C46	3.03944	9.30782	21.06042
H46A	2.74769	8.80846	21.82678
H46B	2.95980	10.24993	21.22644
C47	2.74693	4.88513	12.25919
C48	1.51199	4.29069	11.64516
H48A	1.69789	4.01439	10.73405
H48B	1.23553	3.52088	12.16650
H48C	0.80257	4.95216	11.64402
C49	9.40938	3.77155	15.17396
C50	10.68765	4.24455	15.76503
H50A	11.35160	3.53959	15.71014
H50B	10.99907	5.02118	15.27453
H50C	10.54684	4.48441	16.69438
N1	9.75523	8.39532	14.66939
N2	8.26997	6.97586	18.60430
N3	0.54389	7.32384	15.84706
N4	1.90681	9.12837	12.10457
C51	6.47760	7.77961	15.72634
C52	5.38145	7.38597	16.57110
H52	5.55722	7.08603	17.46600
C53	4.11790	7.44207	16.12292
H53	3.40013	7.14797	16.68849
C54	3.82005	7.92746	14.79536

Name	X	Y	Z
C55	4.92059	8.27945	13.93282
H55	4.74045	8.56540	13.03413
C56	6.18988	8.21111	14.37323
H56	6.91341	8.44631	13.78783
C57	7.77125	7.74334	16.19060
C58	8.88470	8.09409	15.34889
C59	8.06797	7.31093	17.52015
C60	2.51857	8.07434	14.37741
C61	1.41138	7.67062	15.19258
C62	2.18068	8.63959	13.10032
CL1	0.21958	3.74847	21.34281
CL2	0.61487	1.22534	20.05887
CL3	-1.10670	1.40240	22.36482
C70	0.33654	2.01738	21.59538
H70	1.08648	1.84128	22.16859
EOF			

### 5.1.3 Komplex der Naphthalinpinzette **6** mit 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70**@7

Summenformel:  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4@ \text{C}_{46}\text{H}_{32}$



Tab. 5.4: Kristallstruktur und Daten  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CN})_4@ \text{C}_{46}\text{H}_{32}$  und Strukturverfeinerung graknfm.

Molekülformel	$\text{C}_{56} \text{H}_{34} \text{N}_4$
Molmasse	762.87
berechnete Dichte	$1.267 \text{ g/cm}^3$
F(000)	1592
Temperatur	203(2) K
Kristallgröße	$0.36 * 0.28 * 0.08 \text{ [mm]}$
Kristallfarbe	gelb
Kristallbeschreibung	plate
Wellenlänge	$0.71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	$C2/c$
Zelldimensionen	$a = 15.075(2) \text{ \AA}$ $b = 10.6460(15) \text{ \AA}$ $c = 24.925(4) \text{ \AA}$

Volumen	3999.2(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Gesamtzahl unabhängiger Komplexe	4968 [ $R(\text{int}) = 0.0594$ ]
Daten / Beschränkung / Parameter	2749 / 0 / 271
Strukturverfeinerung von $F^2$	0.880
R	$R1 = 0.1003$ , $wR2 = 0.1264$
maximale, restliche Elektronendichte	0.297 and $-0.187 \text{ e.Å}^{-3}$

Tab. 5.5: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotropische ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ) für die Darstellung (graknfm).  $U(\text{eq})$  ist definiert als eine dritte Spur für den orthogonalen  $U_{ij}$  Tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	7588(1)	3387(2)	2810(1)	70(1)
N(2)	6677(1)	3286(2)	1298(1)	69(1)
C(1)	6160(1)	6296(1)	2791(1)	44(1)
C(2)	5985(1)	6288(1)	3324(1)	47(1)
C(3)	6590(1)	6235(1)	3825(1)	54(1)
C(4)	6409(1)	4947(1)	4070(1)	47(1)
C(5)	6913(1)	3858(1)	4087(1)	48(1)
C(6)	6524(1)	2802(1)	4308(1)	45(1)
C(7)	6828(1)	1439(2)	4348(1)	53(1)
C(8)	6232(1)	734(1)	3942(1)	46(1)
C(9)	6392(1)	183(2)	3451(1)	56(1)
C(10)	5680(1)	−340(2)	3167(1)	61(1)
C(11)	4835(1)	−302(2)	3363(1)	60(1)
C(12)	4672(1)	266(1)	3855(1)	50(1)
C(13)	5375(1)	773(1)	4140(1)	44(1)
C(14)	5433(1)	1498(1)	4667(1)	47(1)
C(15)	5664(1)	2838(1)	4500(1)	43(1)
C(16)	5151(1)	3920(1)	4471(1)	44(1)
C(17)	5545(1)	4974(1)	4254(1)	46(1)
C(18)	5175(1)	6276(1)	4120(1)	52(1)
C(19)	5105(1)	6304(1)	3507(1)	45(1)
C(20)	4401(1)	6321(1)	3156(1)	44(1)
C(21)	4558(1)	6316(1)	2591(1)	42(1)
C(22)	6360(1)	1063(2)	4868(1)	60(1)
C(23)	6032(1)	7062(2)	4203(1)	63(1)
C(31)	5905(1)	3181(1)	2612(1)	40(1)
C(32)	5584(1)	3171(1)	2077(1)	40(1)
C(33)	4682(1)	3159(1)	1969(1)	40(1)
C(34)	6844(1)	3277(2)	2723(1)	48(1)
C(35)	6194(1)	3224(2)	1645(1)	49(1)

## 5.2 Daten der thermodynamischen Parameter mittels $^1\text{H}$ -NMR bestimmt

Die thermodynamischen Parameter der Komplexbildungsgleichgewichte wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationsen (Kapitel 2.2.3.1, S. 51 und Kapitel 2.2.3.2, S. 58), temperaturabhängigen (Kapitel 2.2.6, S. 77) und druckabhängigen NMR-Spektren (Kapitel 2.2.7, S. 87) bestimmt. Folgende Abkürzungen werden in den Tabellen verwendet:

$m_w, m_G$	eingewogene Masse Wirt (W), bzw. Gast (G)
$M_W, M_G$	Molmasse Wirt bzw. Gast
$V_0$	Volumen der Gast-Stammlösung
$V_T$	Titrationvolumen
$[W]_0, [G]_0$	Gesamtkonzentration Wirt bzw. Gast
$[W], [G], [WG]$	Gleichgewichtskonzentrationen Wirt, Gast, Komplex (WG)
$\delta$	beobachtete chemische Verschiebung des Gastes
$\delta_0$	chemische Verschiebung freier Gast
$\Delta\delta$	Änderung der chemischen Verschiebung des Gastes
$\delta_{\max}$	maximale chemische Verschiebung des Gastes bei vollständiger Komplexbildung
$\Delta\delta_{\max}$	maximale Änderung der chemischen Verschiebung des Gastes bei vollständiger Komplexbildung

### 5.3 Titrationen

Gast : Fumarsäuredinitril **13**

Wirt : **6**

Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$

Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2	78.07	5	0.005	9.2	584.78	8.43

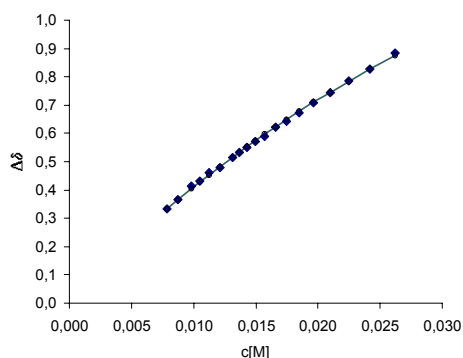
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	5.406	0.026	0.884	0.874
0.65	5.463	0.024	0.827	0.827
0.70	5.505	0.022	0.785	0.784
0.75	5.545	0.021	0.745	0.745
0.80	5.581	0.020	0.709	0.710
0.85	5.617	0.019	0.673	0.678
0.90	5.646	0.017	0.644	0.649
0.95	5.668	0.017	0.622	0.622
1.00	5.700	0.016	0.590	0.598
1.05	5.718	0.015	0.572	0.575
1.10	5.738	0.014	0.552	0.554
1.15	5.758	0.014	0.532	0.534
1.20	5.776	0.013	0.514	0.516
1.30	5.810	0.012	0.480	0.483
1.40	5.828	0.011	0.462	0.454
1.50	5.859	0.010	0.431	0.428
1.60	5.875	0.010	0.415	0.405
1.80	5.923	0.009	0.367	0.365
2.00	5.956	0.008	0.334	0.333

Assoziationskonstante  $K_a = 26 \pm 3 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.7 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.9318	295	0.0044	0.0007	0.0071	22	0.0034	6.1858
5.8755	278	0.0043	0.0008	0.0070	27	0.0036	6.5577
5.8016	263	0.0042	0.0010	0.0068	34	0.0038	6.9939
5.7446	255	0.0040	0.0011	0.0067	39	0.0039	7.3005
5.6860	249	0.0039	0.0012	0.0066	46	0.0040	7.5952
5.5242	233	0.0036	0.0015	0.0063	66	0.0043	8.3329



$$[W]_0 = 0.0078 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0051 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -1.96 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : Fumarsäuredinitril **13**    Wirt : **7**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.1	78.07	5	0.005	9.4	700.84	8.43

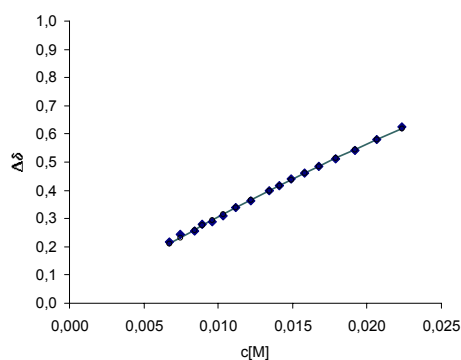
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	5.666	0.022	0.624	0.620
0.65	5.711	0.021	0.580	0.580
0.70	5.747	0.019	0.543	0.545
0.75	5.777	0.018	0.513	0.514
0.80	5.806	0.017	0.484	0.486
0.85	5.829	0.016	0.461	0.461
0.90	5.850	0.015	0.440	0.438
0.95	5.872	0.014	0.418	0.418
1.00	5.891	0.013	0.399	0.399
1.10	5.928	0.012	0.362	0.367
1.20	5.952	0.011	0.338	0.339
1.30	5.981	0.010	0.309	0.315
1.40	6.000	0.010	0.290	0.294
1.50	6.011	0.009	0.279	0.276
1.60	6.033	0.008	0.257	0.260
1.80	6.045	0.007	0.245	0.233
2.00	6.072	0.007	0.218	0.211

Assoziationskonstante  $K_a = 13 \pm 1 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.1 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.0516	300	0.0050	0.0004	0.0023	37	0.0033	29.9821
6.0388	280	0.0049	0.0004	0.0023	39	0.0036	30.5367
6.0244	263	0.0049	0.0005	0.0022	42	0.0038	31.1361
6.0076	248	0.0049	0.0005	0.0022	46	0.0040	31.8062
5.9836	233	0.0048	0.0005	0.0022	51	0.0043	32.7162
5.9443	218	0.0048	0.0006	0.0021	60	0.0046	34.1075



$$[W]_0 = 0.0067 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0053 \text{ M}$$

$$\Delta H = -0.69 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -2.80 \pm 0.5 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : Addukt **12**Wirt : **6**

Lösungsmittel : CDCl

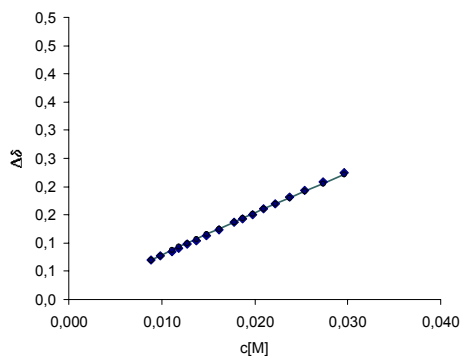
Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.1	146.16	5	0.003	10.4	584.78	6.59

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	5.406	0.026	0.884	0.874
0.65	5.463	0.024	0.827	0.827
0.70	5.505	0.022	0.785	0.784
0.75	5.545	0.021	0.745	0.745
0.80	5.581	0.020	0.709	0.710
0.85	5.617	0.019	0.673	0.678
0.90	5.646	0.017	0.644	0.649
0.95	5.668	0.017	0.622	0.622
1.00	5.700	0.016	0.590	0.598
1.05	5.718	0.015	0.572	0.575
1.10	5.738	0.014	0.552	0.554
1.15	5.758	0.014	0.532	0.534
1.20	5.776	0.013	0.514	0.516
1.30	5.810	0.012	0.480	0.483
1.40	5.828	0.011	0.462	0.454
1.50	5.859	0.010	0.431	0.428
1.60	5.875	0.010	0.415	0.405
1.80	5.923	0.009	0.367	0.365
2.00	5.956	0.008	0.334	0.333

Assoziationskonstante  $K_a = 6 \pm 1 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.6 \text{ ppm}$ 

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.3801	295	0.00266	0.000065	0.00364	6	0.0033	15.896
5.3724	283	0.00265	0.000070	0.00363	7	0.0035	16.542
5.3608	268	0.00265	0.000078	0.00362	8	0.0037	17.433
5.3503	253	0.00264	0.000085	0.00362	9	0.0039	18.172
5.3428	238	0.00263	0.000090	0.00361	10	0.0042	18.666



$$[W]_0 = 0.0035 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0053 \text{ M}$$

$$\Delta H = -0.10 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 0.49 \pm 3.0 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Gast : Addukt **12**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

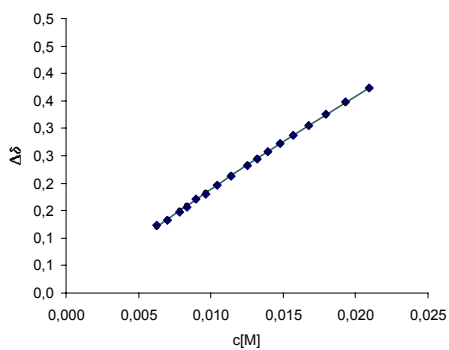
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.3	146.16	5	0.003	8.8	700.84	6.59

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	6.2198	0.021	0.374	0.373
0.65	6.2450	0.019	0.349	0.347
0.70	6.2678	0.018	0.326	0.325
0.75	6.2881	0.017	0.306	0.305
0.80	6.3060	0.016	0.288	0.287
0.85	6.3215	0.015	0.272	0.272
0.90	6.3361	0.014	0.258	0.258
0.95	6.3491	0.013	0.245	0.245
1.00	6.3613	0.013	0.232	0.234
1.10	6.3808	0.011	0.213	0.214
1.20	6.3979	0.010	0.196	0.197
1.30	6.4134	0.010	0.180	0.182
1.40	6.4232	0.009	0.171	0.170
1.50	6.4370	0.008	0.157	0.159
1.60	6.4459	0.008	0.148	0.150
1.80	6.4606	0.007	0.133	0.134
2.00	6.4703	0.006	0.123	0.121

Assoziationskonstante  $K_a = 7 \pm 1 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.6 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.3801	295	0.00266	0.000065	0.00364	6.7659	0.00339	15.8961
5.3724	283	0.00265	0.000070	0.00363	7.3113	0.00353	16.5407
5.3608	268	0.00265	0.000078	0.00362	8.1398	0.00373	17.4332
5.3503	253	0.00264	0.000085	0.00362	8.8968	0.00395	18.1725
5.3428	238	0.00263	0.000090	0.00361	9.4416	0.0042	18.6667



$$[W]_0 = 0.0037 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0027 \text{ M}$$

$$\Delta H = -0.24 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 2.40 \pm 0.3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 3,4-Dicyanfuran **52**    Wirt : **7**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.6	118.22	5	0.004	10.5	700.84	6.59

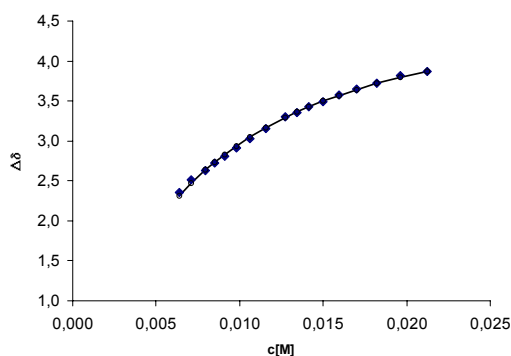
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.154	0.0212	3.8719	3.8728
0.65	4.212	0.0196	3.8139	3.7940
0.70	4.300	0.0182	3.7259	3.7171
0.75	4.381	0.0170	3.6449	3.6420
0.80	4.455	0.0159	3.5709	3.5688
0.85	4.535	0.0150	3.4909	3.4975
0.90	4.600	0.0142	3.4259	3.4281
0.95	4.674	0.0134	3.3519	3.3605
1.00	4.719	0.0127	3.3069	3.2949
1.10	4.875	0.0116	3.1509	3.1690
1.20	4.998	0.0106	3.0279	3.0501
1.30	5.110	0.0098	2.9159	2.9380
1.40	5.214	0.0091	2.8119	2.8323
1.50	5.302	0.0085	2.7239	2.7327
1.60	5.400	0.0080	2.6259	2.6388
1.80	5.517	0.0071	2.5089	2.4667
2.00	5.670	0.0064	2.3559	2.3132

Assoziationskonstante  $K_a = 204 \pm 20 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.2 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.4673	293	0.00174	0.00267	0.00370	213	0.0034	50.0847
5.1039	278	0.00136	0.00304	0.00333	672	0.0036	54.1234
4.7442	263	0.00099	0.00342	0.00295	1172	0.0038	58.7562
4.4015	248	0.00063	0.00378	0.00259	2307	0.0040	64.3825
4.1258	233	0.00034	0.00406	0.00231	5124	0.0043	71.0179



$$[W]_0 = 0.0064 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0044 \text{ M}$$

$$\Delta H = -5.51 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -6.78 \pm 0.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 3-Cyanfuran **74**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

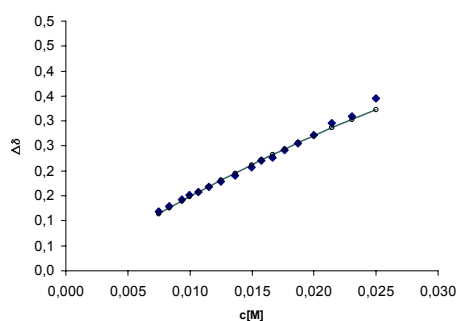
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.4	93.05	5	0.005	10.5	700.84	7.96

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	7.618	0.0250	0.345	0.3236
0.65	7.654	0.0230	0.309	0.3037
0.70	7.667	0.0214	0.296	0.2862
0.75	7.691	0.0200	0.272	0.2705
0.80	7.707	0.0187	0.256	0.2565
0.85	7.722	0.0176	0.241	0.2438
0.90	7.736	0.0166	0.227	0.2324
0.95	7.742	0.0158	0.221	0.2220
1.00	7.756	0.0150	0.207	0.2124
1.10	7.773	0.0136	0.190	0.1956
1.20	7.785	0.0125	0.178	0.1813
1.30	7.795	0.0115	0.168	0.1689
1.40	7.805	0.0107	0.158	0.1581
1.50	7.811	0.0100	0.152	0.1486
1.60	7.82	0.0094	0.143	0.1401
1.80	7.834	0.0083	0.129	0.1259
2.00	7.844	0.0075	0.119	0.1142

Assoziationskonstante  $K_a = 12 \pm 1 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.4 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
7.8109	293	0.00476	0.00039	0.00710	12	0.0034	20.4222
7.7971	283	0.00473	0.00043	0.00706	13	0.0035	21.2490
7.7823	268	0.00469	0.00047	0.00702	14	0.0037	22.0725
7.7696	253	0.00466	0.00050	0.00699	15	0.0039	22.7349
7.7555	238	0.00462	0.00054	0.00695	17	0.0042	23.4291
7.7416	223	0.00458	0.00057	0.00692	18	0.0044	24.0764



$$[W]_0 = 0.0064 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0044 \text{ M}$$

$$\Delta H = -0.78 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

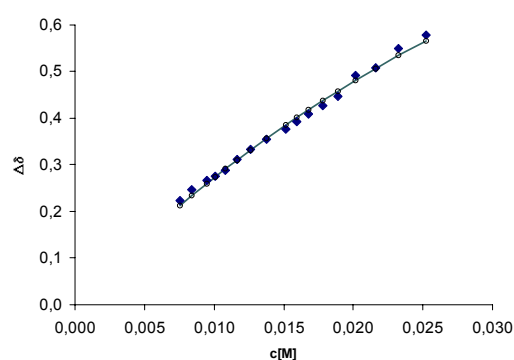
$$\Delta S = 2.21 \pm 0.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 2-Cyanpyridin **23**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.9	104.11	3	0.009	10.6	700.84	8.76

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.154	0.0212	3.8719	3.8728
0.65	4.212	0.0196	3.8139	3.7940
0.70	4.300	0.0182	3.7259	3.7171
0.75	4.381	0.0170	3.6449	3.6420
0.80	4.455	0.0159	3.5709	3.5688
0.85	4.535	0.0150	3.4909	3.4975
0.90	4.600	0.0142	3.4259	3.4281
0.95	4.674	0.0134	3.3519	3.3605
1.00	4.719	0.0127	3.3069	3.2949
1.10	4.875	0.0116	3.1509	3.1690
1.20	4.998	0.0106	3.0279	3.0501
1.30	5.110	0.0098	2.9159	2.9380
1.40	5.214	0.0091	2.8119	2.8323
1.50	5.302	0.0085	2.7239	2.7327
1.60	5.400	0.0080	2.6259	2.6388
1.80	5.517	0.0071	2.5089	2.4667
2.00	5.670	0.0064	2.3559	2.3132

Assoziationskonstante  $K_a = 25 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.8 \text{ ppm}$ 

Gast : 3-Cyanpyridin **22**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

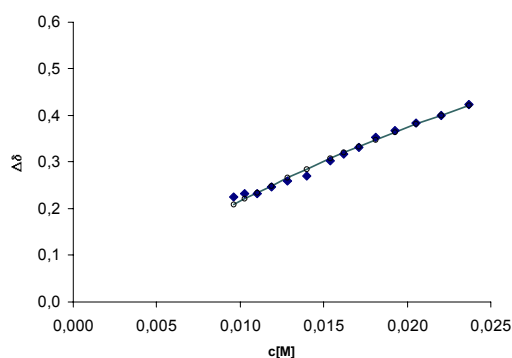
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.6	104.11	3	0.008	10.8	700.84	8.92

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	8.453	0.0257	0.464	0.4457
0.65	8.493	0.0237	0.424	0.4221
0.70	8.517	0.0220	0.400	0.4008
0.75	8.533	0.0205	0.384	0.3816
0.80	8.549	0.0193	0.368	0.3640
0.85	8.563	0.0181	0.354	0.3480
0.90	8.586	0.0171	0.331	0.3334
0.95	8.600	0.0162	0.317	0.3199
1.00	8.615	0.0154	0.302	0.3074
1.10	8.647	0.0140	0.270	0.2852
1.20	8.658	0.0128	0.259	0.2660
1.30	8.670	0.0119	0.247	0.2491
1.40	8.685	0.0110	0.232	0.2343
1.50	8.685	0.0103	0.232	0.2211
1.60	8.692	0.0096	0.225	0.2093
1.80	8.702	0.0086	0.215	0.1891
2.00	8.715	0.0077	0.202	0.1725

Assoziationskonstante  $K_a = 25 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.2 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.6745	293	0.0067	0.0016	0.0061	27	0.0034	30.5706
8.6417	283	0.0065	0.0018	0.0059	48	0.0035	32.2042
8.6013	268	0.0062	0.0021	0.0056	60	0.0037	34.0846
8.5540	253	0.0059	0.0024	0.0053	77	0.0040	36.1585
8.5030	238	0.0056	0.0028	0.0049	100	0.0042	38.2958
8.4443	223	0.0052	0.0031	0.0046	133	0.0045	40.6878



$$[W]_0 = 0.0077 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0083 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.22 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -0.24 \pm 0.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 4-Cyanpyridin **21**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

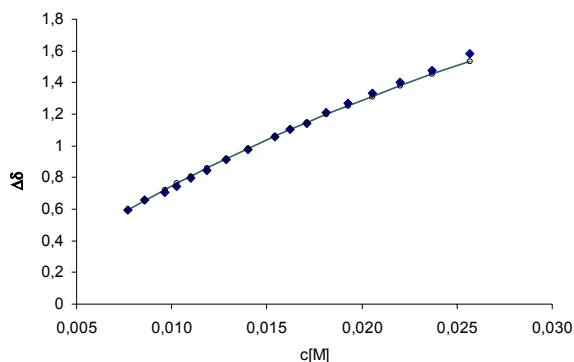
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.3	104.11	3	0.007	10.8	700.84	8.742

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	7.548	0.0257	1.194	1.196
0.65	7.619	0.0237	1.123	1.123
0.70	7.677	0.0220	1.065	1.058
0.75	7.746	0.0205	0.996	1.000
0.80	7.778	0.0193	0.964	0.949
0.85	7.834	0.0181	0.908	0.902
0.90	7.882	0.0171	0.86	0.860
0.95	7.920	0.0162	0.822	0.821
1.00	7.957	0.0154	0.785	0.786
1.10	8.026	0.0140	0.716	0.724
1.20	8.071	0.0128	0.671	0.671
1.30	8.130	0.0119	0.612	0.625
1.40	8.147	0.0110	0.595	0.585
1.50	8.207	0.0103	0.535	0.550
1.60	8.236	0.0096	0.506	0.519
1.80	8.280	0.0086	0.462	0.466
2.00	8.320	0.0077	0.422	0.423

Assoziationskonstante  $K_a = 28 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 5.2 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.1900	283	0.0064	0.0009	0.0068	22	0.0035	25.6692
8.0784	268	0.0062	0.0011	0.0066	28	0.0037	27.6925
7.9565	253	0.0060	0.0014	0.0064	35	0.0040	29.6498
7.8366	238	0.0058	0.0016	0.0061	44	0.0042	31.3956
7.7493	223	0.0057	0.0017	0.0060	50	0.0045	32.5845



$$[W]_0 = 0.0077 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0073 \text{ M}$$

$$\Delta H = -1.75 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 0.19 \pm 0.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : Pyrazin **17**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

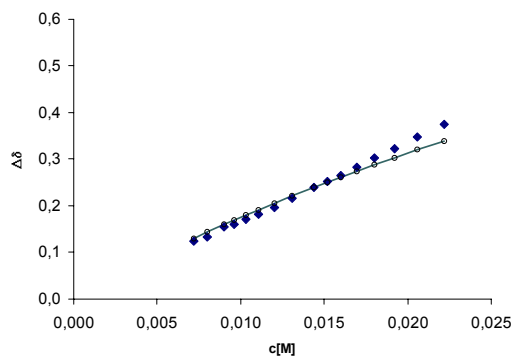
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.4	80.09	3	0.01	10.1	700.84	8.61

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	8.201	0.0240	0.408	0.3597
0.65	8.234	0.0222	0.375	0.3386
0.70	8.262	0.0206	0.347	0.3198
0.75	8.287	0.0192	0.322	0.3030
0.80	8.306	0.0180	0.303	0.2879
0.85	8.326	0.0170	0.283	0.2741
0.90	8.344	0.0160	0.265	0.2617
0.95	8.357	0.0152	0.252	0.2503
1.00	8.370	0.0144	0.239	0.2398
1.10	8.392	0.0131	0.217	0.2213
1.20	8.412	0.0120	0.197	0.2055
1.30	8.427	0.0111	0.182	0.1917
1.40	8.438	0.0103	0.171	0.1797
1.50	8.449	0.0096	0.160	0.1691
1.60	8.454	0.0090	0.155	0.1597
1.80	8.475	0.0080	0.134	0.1437
2.00	8.484	0.0072	0.125	0.1305

Assoziationskonstante  $K_a = 18 \pm 2 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.3 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.4670	298	0.0089	0.0011	0.0061	20	0.0034	24.9301
8.4455	283	0.0087	0.0013	0.0059	24	0.0035	26.4858
8.4190	268	0.0085	0.0015	0.0057	30	0.0037	28.2204
8.3835	253	0.0083	0.0017	0.0055	38	0.0040	30.3193
8.3500	238	0.0080	0.0020	0.0052	48	0.0042	32.1348
8.3256	223	0.0078	0.0022	0.0050	55	0.0045	33.3849



$$[W]_0 = 0.0072 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0099 \text{ M}$$

$$\Delta H = -1.85 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -0.32 \pm 0.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 2-Cyanpyrazin **18**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur : 21°C

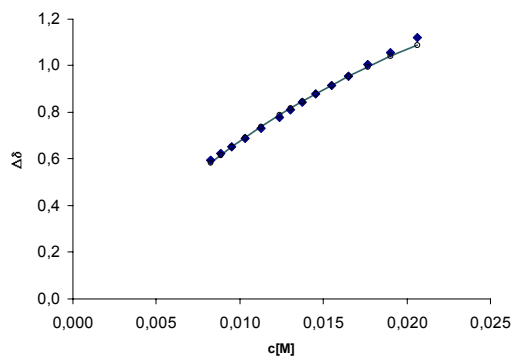
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.6	106.12	3	0.008	8.8	700.84	8.94

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	7.823	0.0206	1.120	1.0881
0.65	7.887	0.0190	1.056	1.0398
0.70	7.936	0.0177	1.007	0.9952
0.75	7.989	0.0165	0.954	0.9541
0.80	8.026	0.0155	0.917	0.9160
0.85	8.065	0.0146	0.878	0.8807
0.90	8.101	0.0138	0.842	0.8479
0.95	8.133	0.0130	0.810	0.8173
1.00	8.164	0.0124	0.779	0.7888
1.10	8.211	0.0113	0.732	0.7371
1.20	8.253	0.0103	0.690	0.6916
1.30	8.290	0.0095	0.653	0.6513
1.40	8.320	0.0088	0.623	0.6153
1.50	8.347	0.0083	0.596	0.5830
1.60	8.368	0.0077	0.575	0.5538
1.80	8.408	0.0069	0.535	0.5034
2.00	8.427	0.0062	0.516	0.4612

Assoziationskonstante  $K_a = 60 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.9 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.4211	293	0.0062	0.0019	0.0054	58	0.0034	33.7148
8.3384	283	0.0059	0.0022	0.0050	75	0.0035	35.8550
8.2524	268	0.0056	0.0026	0.0047	96	0.0037	37.9694
8.1735	253	0.0053	0.0028	0.0044	121	0.0040	39.8501
8.1082	238	0.0051	0.0031	0.0042	145	0.0042	41.3852



$$[W]_0 = 0.0072 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0082 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.26 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -0.35 \pm 0.2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

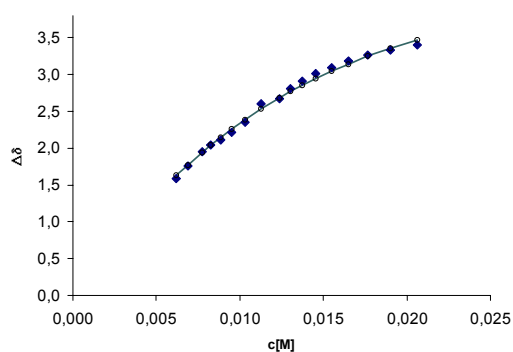


Gast : *N*-Methylpyridinium PF<sub>6</sub><sup>-</sup> **89**Wirt : **7**Lösungsmittel : CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
7.2	239.10	3	0.01	8.7	700.84	8.18

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.783	0.0206	3.397	3.4698
0.65	4.849	0.0190	3.331	3.3563
0.70	4.919	0.0177	3.261	3.2472
0.75	4.992	0.0165	3.188	3.1425
0.80	5.086	0.0155	3.094	3.0423
0.85	5.172	0.0146	3.008	2.9465
0.90	5.274	0.0138	2.906	2.8551
0.95	5.373	0.0130	2.807	2.7679
1.00	5.505	0.0124	2.675	2.6848
1.10	5.580	0.0113	2.600	2.5301
1.20	5.832	0.0103	2.348	2.3898
1.30	5.965	0.0095	2.215	2.2623
1.40	6.071	0.0088	2.109	2.1463
1.50	6.139	0.0083	2.041	2.0406
1.60	6.232	0.0077	1.948	1.9440
1.80	6.424	0.0069	1.756	1.7742
2.00	6.597	0.0062	1.583	1.6304

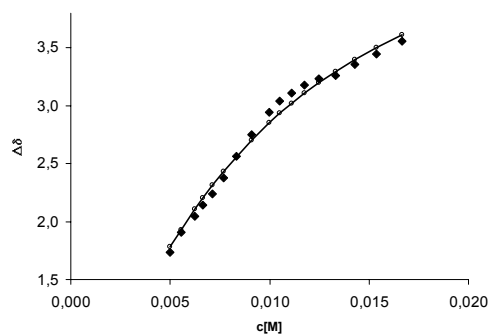
Assoziationskonstante  $K_a = 166 \pm 17 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 5.0 \text{ ppm}$ 

Gast : *N*-Methylpyridinium PF<sub>6</sub><sup>-</sup> **89**Wirt : **7**Lösungsmittel : CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
4.9	239.1	3	0.007	7.0	700.84	8.54

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	5.322	0.0166	3.217	3.3693
0.65	5.366	0.0154	3.173	3.2751
0.70	5.386	0.0143	3.153	3.1836
0.75	5.414	0.0133	3.125	3.0947
0.80	5.448	0.0125	3.091	3.0088
0.85	5.495	0.0117	3.044	2.9257
0.90	5.544	0.0111	2.995	2.8457
0.95	5.622	0.0105	2.917	2.7685
1.00	5.759	0.0100	2.780	2.6943
1.10	5.927	0.0091	2.612	2.5545
1.20	6.149	0.0083	2.390	2.4256
1.30	6.215	0.0077	2.324	2.3069
1.40	6.398	0.0071	2.141	2.1976
1.50	6.552	0.0067	1.987	2.0968
1.60	6.678	0.0062	1.861	2.0039
1.80	6.846	0.0055	1.693	1.8387

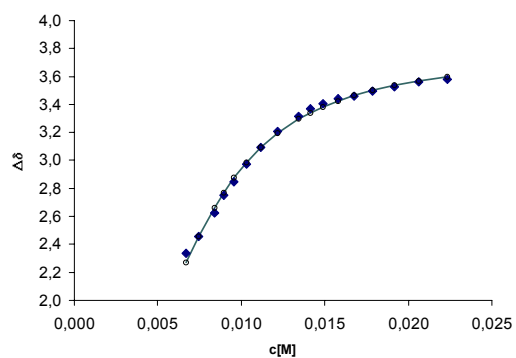
Assoziationskonstante  $K_a = 241 \pm 24 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.4 \text{ ppm}$ 

Gast : *N*-Methylpyridiniumiodid **85**Wirt : **7** Lösungsmittel :CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
5.45	222.98	3	0.009	9.4	700.84	8.25

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	4.668	0.0224	3.582	3.5984
0.65	4.690	0.0206	3.560	3.5680
0.70	4.725	0.0192	3.525	3.5355
0.75	4.756	0.0179	3.494	3.5010
0.80	4.789	0.0168	3.461	3.4642
0.85	4.809	0.0158	3.441	3.4252
0.90	4.846	0.0149	3.404	3.3839
0.95	4.883	0.0141	3.367	3.3405
1.00	4.937	0.0134	3.313	3.2949
1.10	5.042	0.0122	3.208	3.1980
1.20	5.159	0.0112	3.091	3.0948
1.30	5.280	0.0103	2.970	2.9873
1.40	5.401	0.0096	2.849	2.8777
1.50	5.501	0.0089	2.749	2.7682
1.60	5.624	0.0084	2.626	2.6606
1.80	5.794	0.0075	2.456	2.4561
2.00	5.914	0.0067	2.336	2.2703

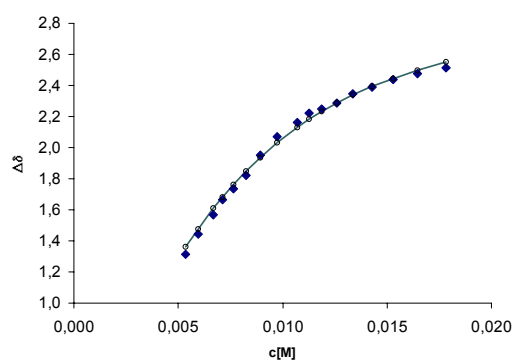
Assoziationskonstante  $K_a = 1070 \pm 110 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.8 \text{ ppm}$ 

Gast : *N*- Methyl-3-cyanpyridiniumiodid **73**Wirt : **7** Lösungsmittel :CDCl<sub>3</sub> / Methanol-*d*<sub>4</sub> 1:1

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
6.0	247.99	3	0.008	7.5	700.84	9.54

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	7.030	0.0178	2.514	2.5490
0.65	7.071	0.0165	2.473	2.4976
0.70	7.108	0.0153	2.436	2.4455
0.75	7.157	0.0143	2.387	2.3929
0.80	7.200	0.0134	2.344	2.3402
0.85	7.256	0.0126	2.288	2.2875
0.90	7.296	0.0119	2.248	2.2351
0.95	7.322	0.0113	2.222	2.1832
1.00	7.380	0.0107	2.164	2.1320
1.10	7.475	0.0097	2.069	2.0324
1.20	7.595	0.0089	1.949	1.9372
1.30	7.721	0.0082	1.823	1.8471
1.40	7.809	0.0076	1.735	1.7623
1.50	7.879	0.0071	1.665	1.6830
1.60	7.977	0.0067	1.567	1.6089
1.80	8.102	0.0059	1.442	1.4756
2.00	8.232	0.0054	1.312	1.3600

Assoziationskonstante  $K_a = 460 \pm 46 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.0 \text{ ppm}$ 

Gast : *N*- Methyl-4-cyanpyridinium Iodid **72**Wirt : **7** Lösungsmittel :CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub> 1:1

Temperatur : 21°C

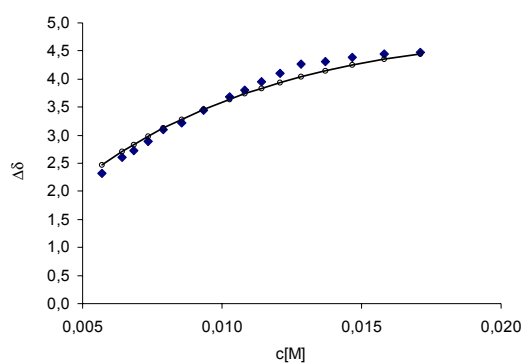
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
6.1	247.99	3	0.004	10.5	700.84	8.61

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.139	0.0171	4.474	4.453
0.65	4.170	0.0158	4.443	4.349
0.70	4.228	0.0147	4.385	4.246
0.75	4.309	0.0137	4.304	4.142
0.80	4.348	0.0128	4.265	4.039
0.85	4.513	0.0121	4.100	3.937
0.90	4.657	0.0114	3.956	3.837
0.95	4.811	0.0108	3.802	3.739
1.00	4.931	0.0103	3.682	3.643
1.10	5.175	0.0093	3.438	3.459
1.20	5.399	0.0086	3.214	3.286
1.30	5.520	0.0079	3.093	3.124
1.40	5.717	0.0073	2.896	2.973
1.50	5.892	0.0068	2.721	2.834
1.60	6.002	0.0064	2.611	2.704
1.80	6.291	0.0057	2.322	2.474

Assoziationskonstante  $K_a = 407 \pm 41 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 5.5 \text{ ppm}$ 

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.7041	293	0.00532	0.00283	0.00231	230	0.0034	45.2193
6.6930	278	0.00530	0.00284	0.00229	234	0.0036	45.3527
6.6816	263	0.00529	0.00286	0.00228	238	0.0038	45.4899
6.6678	248	0.00526	0.00288	0.00226	243	0.0040	45.6562
6.6536	238	0.00524	0.00290	0.00223	248	0.0042	45.8279



$$[W]_0 = 0.0051 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0081 \text{ M}$$

$$\Delta H = -0.8 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

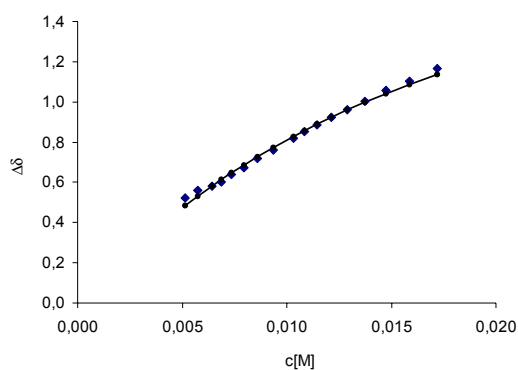
$$\Delta S = -10.2 \pm 2.0 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : *N*-Methylchinoxaliniumiodid **90**Wirt : **7**Lösungsmittel : CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
6.1	271.11	3	0.008	7.2	700.84	9.99

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	8.714	0.0172	1.278	1.245
0.65	8.787	0.0159	1.205	1.191
0.70	8.841	0.0147	1.151	1.141
0.75	8.894	0.0138	1.098	1.094
0.80	8.930	0.0129	1.062	1.051
0.85	8.982	0.0121	1.010	1.011
0.90	9.024	0.0115	0.968	0.974
0.95	9.050	0.0109	0.942	0.939
1.00	9.097	0.0103	0.895	0.907
1.10	9.166	0.0094	0.826	0.848
1.20	9.201	0.0086	0.791	0.796
1.30	9.257	0.0079	0.735	0.749
1.40	9.298	0.0074	0.694	0.708
1.50	9.329	0.0069	0.663	0.671
1.60	9.360	0.0064	0.632	0.637
1.80	9.382	0.0057	0.610	0.579
2.00	9.418	0.0052	0.574	0.531

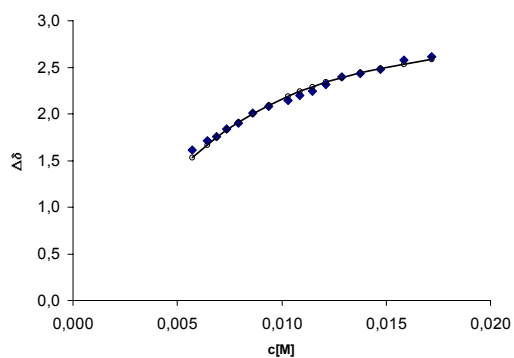
Assoziationskonstante  $K_a = 110 \pm 11 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.2 \text{ ppm}$ 

Gast : *N*-Methylchinoliniumiodid **84**Wirt : **7**Lösungsmittel : CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
6.1	269.9	3	0.008	7.6	700.84	7.71

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{ber}}$
0.60	5.630	0.0180	2.083	1.9901
0.65	5.678	0.0166	2.035	1.9572
0.70	5.732	0.0154	1.981	1.9233
0.75	5.779	0.0144	1.934	1.8888
0.80	5.857	0.0135	1.856	1.8538
0.85	5.905	0.0127	1.808	1.8184
0.90	5.930	0.0120	1.783	1.7827
0.95	5.997	0.0114	1.716	1.7468
1.00	6.042	0.0108	1.671	1.7111
1.10	6.116	0.0098	1.597	1.6402
1.20	6.205	0.0090	1.508	1.5710
1.30	6.268	0.0083	1.445	1.5042
1.40	6.335	0.0077	1.378	1.4403
1.50	6.396	0.0072	1.317	1.3796
1.60	6.436	0.0067	1.277	1.3222
1.80	6.498	0.0060	1.215	1.2175
2.00	6.577	0.0054	1.136	1.1253

Assoziationskonstante  $K_a = 560 \pm 56 \text{ M}^{-1}$ Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.4 \text{ ppm}$ 

Gast : 1,4-Dicyanbenzol **68**    Wirt : **11**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.9	128.14	3	0.008	8.1	658.82	7.81

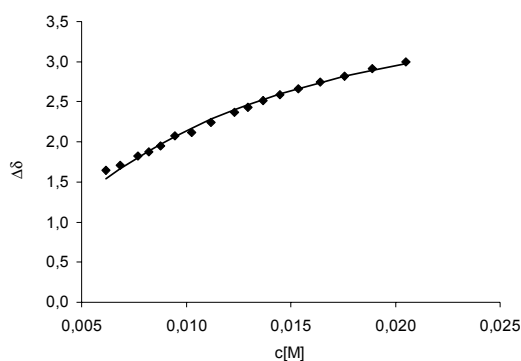
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.809	0.0205	2.997	2.972
0.65	4.892	0.0189	2.914	2.892
0.70	4.983	0.0176	2.823	2.814
0.75	5.060	0.0164	2.746	2.739
0.80	5.141	0.0154	2.665	2.666
0.85	5.221	0.0145	2.585	2.595
0.90	5.295	0.0137	2.511	2.527
0.95	5.370	0.0129	2.436	2.462
1.00	5.436	0.0123	2.370	2.399
1.10	5.566	0.0112	2.240	2.279
1.20	5.685	0.0102	2.121	2.169
1.30	5.734	0.0095	2.072	2.067
1.40	5.859	0.0088	1.947	1.973
1.50	5.932	0.0082	1.874	1.886
1.60	5.986	0.0077	1.820	1.805
1.80	6.093	0.0068	1.713	1.661
2.00	6.163	0.0061	1.643	1.537

Assoziationskonstante  $K_a = 190 \pm 20 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.0 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.3270	298	0.0048	0.0028	0.0034	172	0.0034	42.7781
6.2044	278	0.0045	0.0030	0.0031	209	0.0036	44.4345
6.1016	263	0.0044	0.0032	0.0030	248	0.0038	45.8356
5.9948	253	0.0042	0.0034	0.0028	296	0.0040	47.3138



$$[W]_0 = 0.0061 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0075 \text{ M}$$

$$\Delta H = -1.78 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 4.16 \pm 0.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Gast : Kosower Salz **91**Wirt : **11**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ Temperatur :  $21^\circ\text{C}$ 

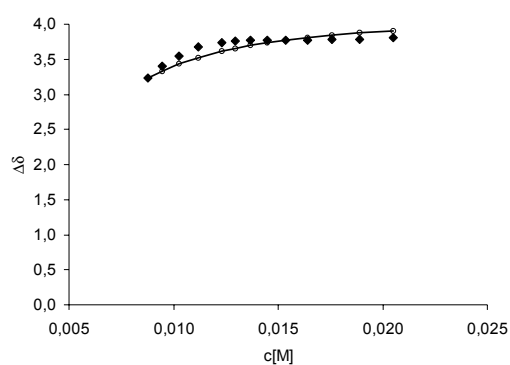
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
6.4	293.12	3	0.007	8.1	658.82	9.63

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	5.775	0.0205	3.804	3.906
0.65	5.793	0.0189	3.786	3.876
0.70	5.794	0.0176	3.785	3.844
0.75	5.801	0.0164	3.778	3.810
0.80	5.804	0.0154	3.775	3.775
0.85	5.808	0.0145	3.771	3.738
0.90	5.811	0.0137	3.768	3.699
0.95	5.821	0.0129	3.758	3.658
1.00	5.837	0.0123	3.742	3.616
1.10	5.901	0.0112	3.678	3.527
1.20	6.033	0.0102	3.546	3.432
1.30	6.181	0.0095	3.398	3.332
1.40	6.349	0.0088	3.230	3.230
1.50	6.610	0.0082	2.969	3.126
1.70	6.919	0.0072	2.660	2.920

Assoziationskonstante  $K_a = 1500 \pm 150 \text{ M}^{-1}$  Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.0 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.9192	293	0.0031	0.0058	0.0014	1290	0.0034	59.5520
6.8535	278	0.0030	0.0059	0.0013	1534	0.0036	60.9898
6.7512	263	0.0028	0.0062	0.0011	2065	0.0038	63.4615
6.6694	248	0.0026	0.0063	0.0009	2707	0.0040	65.7117



$$[W]_0 = 0.0072 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0089 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.43 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 5.96 \pm 0.8 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

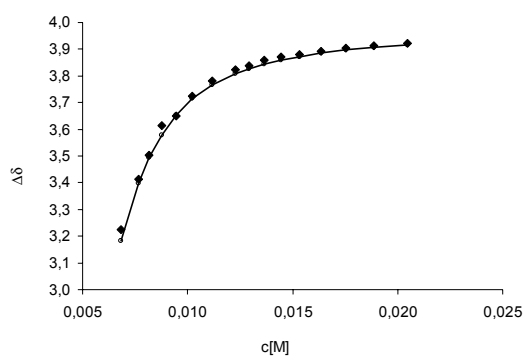
Gast : Kosower Salz **91**Wirt : **7**Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur : 21°C

$m_G$ / mg	$M_G$ / g/mol	$V_0$ / mL	$[G]_0$ / M	$m_W$ / mg	$M_W$ / g/mol	$\delta_0$ / ppm
6.4	239.12	3	0.007	8.6	700.84	8.55

$V_T$ / mL	$\delta_G$ / ppm	$[W]$ / M	$\Delta\delta_G$ / ppm	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	5.705	0.0204	3.923	3.923
0.65	5.714	0.0189	3.914	3.914
0.70	5.725	0.0175	3.903	3.903
0.75	5.736	0.0164	3.892	3.893
0.80	5.749	0.0153	3.879	3.881
0.85	5.756	0.0144	3.872	3.868
0.90	5.770	0.0136	3.858	3.853
0.95	5.790	0.0129	3.838	3.838
1.00	5.806	0.0123	3.822	3.820
1.10	5.848	0.0112	3.780	3.780
1.20	5.902	0.0102	3.726	3.731
1.30	5.977	0.0094	3.651	3.672
1.40	6.013	0.0088	3.615	3.600
1.50	6.124	0.0082	3.504	3.516
1.60	6.214	0.0077	3.414	3.420
1.80	6.403	0.0068	3.225	3.204
2.00	6.471	0.0061	3.157	2.978

Assoziationskonstante  $K_a = 3800 \pm 380 \text{ M}^{-1}$  Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.0 \text{ ppm}$

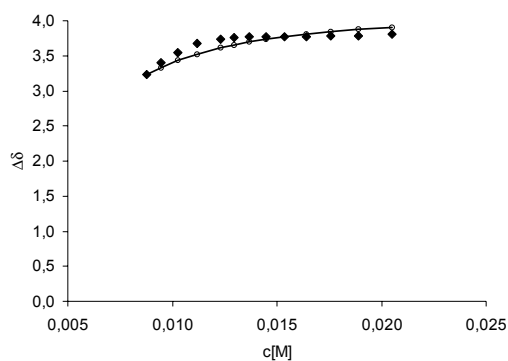


Gast : *N*-Methylpyraziniumiodid **92**Wirt : **7**Lösungsmittel : CDCl<sub>3</sub> / Aceton-*d*<sub>6</sub>

Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
5.0	221.96	3	0.007	9.0	700.84	9.63

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	5.409	0.0214	3.977	3.978
0.65	5.439	0.0198	3.947	3.948
0.70	5.466	0.0183	3.920	3.917
0.75	5.492	0.0171	3.894	3.884
0.80	5.541	0.0161	3.845	3.849
0.85	5.559	0.0151	3.827	3.813
0.90	5.613	0.0143	3.773	3.774
0.95	5.646	0.0135	3.740	3.734
1.00	5.686	0.0128	3.700	3.693
1.10	5.789	0.0117	3.597	3.604
1.20	5.893	0.0107	3.493	3.510
1.30	6.001	0.0099	3.385	3.412
1.40	6.108	0.0092	3.278	3.310
1.50	6.217	0.0086	3.169	3.206
1.60	6.329	0.0080	3.057	3.101
1.80	6.478	0.0071	2.908	2.896
2.00	6.544	0.0064	2.842	2.702

Assoziationskonstante  $K_a = 1100 \pm 110 \text{ M}^{-1}$  Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 4.2 \text{ ppm}$ 

Gast : Terephthalsäurealdehyd **71**    Wirt : **7**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
4.2	134.14	3	0.01	11.1	700.84	10.13

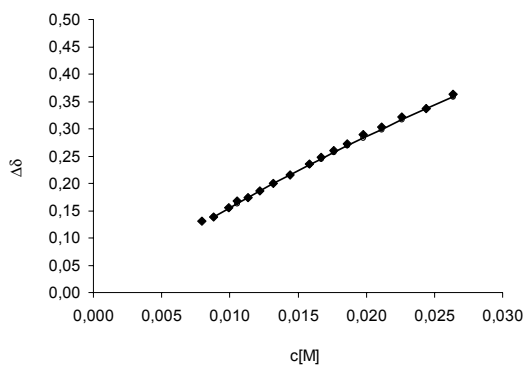
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	9.771	0.0264	0.363	0.358
0.65	9.797	0.0244	0.337	0.336
0.70	9.812	0.0226	0.322	0.317
0.75	9.831	0.0211	0.303	0.299
0.80	9.845	0.0198	0.289	0.284
0.85	9.862	0.0186	0.272	0.269
0.90	9.874	0.0176	0.260	0.257
0.95	9.887	0.0167	0.247	0.245
1.00	9.898	0.0158	0.236	0.234
1.10	9.918	0.0144	0.216	0.216
1.20	9.934	0.0132	0.200	0.200
1.30	9.948	0.0122	0.186	0.186
1.40	9.960	0.0113	0.174	0.174
1.50	9.966	0.0106	0.168	0.164
1.60	9.978	0.0099	0.156	0.154
1.80	9.995	0.0088	0.139	0.138
2.00	10.003	0.0079	0.131	0.126

Assoziationskonstante  $K_a = 18 \pm 2 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.6 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
9.9741	293	0.0093	0.0011	0.0068	18	0.0034	23.8115
9.9558	283	0.0092	0.0012	0.0067	20	0.0035	24.9838
9.9330	273	0.0090	0.0014	0.0065	24	0.0037	26.3293
9.9086	263	0.0089	0.0016	0.0064	28	0.0038	27.6589
9.8802	253	0.0087	0.0018	0.0062	33	0.0040	29.0958
9.8479	243	0.0084	0.0020	0.0059	40	0.0041	30.6195
9.8125	233	0.0082	0.0022	0.0057	48	0.0043	32.1883
9.7758	223	0.0079	0.0025	0.0054	58	0.0045	33.7323



$$[W]_0 = 0.0079 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0104 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.32 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -2.19 \pm 0.4 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : *p*-Benzochinon **30**    Wirt : **7**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
3.9	108.11	3	0.007	9.7	700.84	6.79

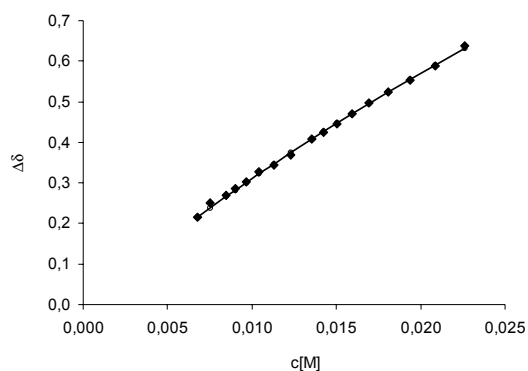
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	6.153	0.0226	0.637	0.631
0.65	6.202	0.0209	0.588	0.591
0.70	6.238	0.0194	0.552	0.555
0.75	6.266	0.0181	0.524	0.524
0.80	6.293	0.0169	0.497	0.496
0.85	6.320	0.0159	0.470	0.470
0.90	6.344	0.0151	0.446	0.447
0.95	6.365	0.0143	0.425	0.427
1.00	6.383	0.0136	0.407	0.408
1.10	6.422	0.0123	0.368	0.375
1.20	6.446	0.0113	0.344	0.346
1.30	6.463	0.0104	0.327	0.322
1.40	6.488	0.0097	0.302	0.301
1.50	6.504	0.0090	0.286	0.283
1.60	6.520	0.0085	0.270	0.266
1.80	6.539	0.0075	0.251	0.239
2.00	6.574	0.0068	0.216	0.216

Assoziationskonstante  $K_a = 12 \pm 1 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 3.2 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.5527	298	0.0111	0.0009	0.0059	14	0.0034	21.6423
6.4988	283	0.0109	0.0011	0.0057	17	0.0035	23.7847
6.4317	268	0.0107	0.0013	0.0054	23	0.0037	26.0760
6.3483	253	0.0104	0.0016	0.0051	31	0.0040	28.5520
6.2545	238	0.0100	0.0020	0.0048	42	0.0042	31.0270
6.1638	223	0.0097	0.0023	0.0044	54	0.0045	33.2251



$$[W]_0 = 0.0068 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0120 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.47 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -3.25 \pm 0.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : 1,4-Dicyanbenzol **68**    Wirt : **7**    Lösungsmittel : C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>    Temperatur : 21°C

$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
2.9	128.14	3	0.008	11.2	700.84	6.42

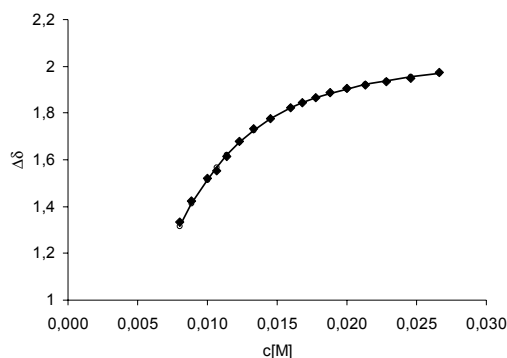
$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	4.451	0.0266	1.972	1.971
0.65	4.476	0.0246	1.947	1.956
0.70	4.488	0.0228	1.935	1.939
0.75	4.502	0.0213	1.921	1.922
0.80	4.517	0.0200	1.906	1.903
0.85	4.536	0.0188	1.887	1.884
0.90	4.556	0.0178	1.867	1.864
0.95	4.577	0.0168	1.846	1.843
1.00	4.599	0.0160	1.824	1.821
1.10	4.648	0.0145	1.775	1.775
1.20	4.690	0.0133	1.733	1.726
1.30	4.744	0.0123	1.679	1.675
1.40	4.807	0.0114	1.616	1.622
1.50	4.869	0.0107	1.554	1.568
1.60	4.901	0.0100	1.522	1.515
1.80	4.999	0.0089	1.424	1.411
2.00	5.090	0.0080	1.333	1.314

Assoziationskonstante  $K_a = 850 \pm 85 \text{ M}^{-1}$

Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 2.1 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.4025	328	0.0050	0.0046	0.0034	267	0.0030	46.4508
5.3199	318	0.0046	0.0050	0.0031	351	0.0031	48.7264
5.2467	308	0.0043	0.0053	0.0027	453	0.0032	50.8544
5.1721	298	0.0040	0.0057	0.0024	599	0.0034	53.1713
5.1040	288	0.0036	0.0060	0.0021	789	0.0035	55.4624
5.0568	280	0.0034	0.0062	0.0019	970	0.0036	57.1795



$$[W]_0 = 0.0080 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0076 \text{ M}$$

$$\Delta H = -4.91 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = -5.60 \pm 0.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Gast : Viologen-OH **93**    Wirt : **7**    Lösungsmittel :  $\text{CDCl}_3$     Temperatur :  $21^\circ\text{C}$

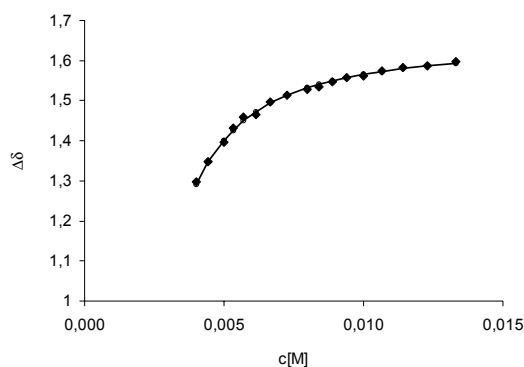
$m_G / \text{mg}$	$M_G / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[G]_0 / \text{M}$	$m_W / \text{mg}$	$M_W / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta_0 / \text{ppm}$
7.6	760.67	3	0.003	5.6	700.84	9.32

$V_T / \text{mL}$	$\delta_G / \text{ppm}$	$[W] / \text{M}$	$\Delta\delta_G / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{per}}$
0.60	7.723	0.0133	1.597	1.593
0.65	7.733	0.0123	1.587	1.587
0.70	7.737	0.0114	1.583	1.580
0.75	7.746	0.0107	1.574	1.572
0.80	7.758	0.0100	1.562	1.565
0.85	7.763	0.0094	1.557	1.557
0.90	7.773	0.0089	1.547	1.549
0.95	7.785	0.0084	1.535	1.541
1.00	7.792	0.0080	1.528	1.532
1.10	7.806	0.0073	1.514	1.513
1.20	7.824	0.0067	1.496	1.494
1.30	7.855	0.0061	1.465	1.472
1.40	7.862	0.0057	1.458	1.450
1.50	7.889	0.0053	1.431	1.426
1.60	7.923	0.0050	1.397	1.401
1.80	7.972	0.0044	1.348	1.347
2.00	8.022	0.0040	1.298	1.291

Assoziationskonstante  $K_a = 2500 \pm 250 \text{ M}^{-1}$  Sättigungsverschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}} = 1.7 \text{ ppm}$

Temperaturabhängige 'single point' Analysen

$\delta / \text{ppm}$	$T / \text{K}$	$[G] / \text{M}$	$[WG] / \text{M}$	$[W] / \text{M}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$T^{-1} / \text{K}^{-1}$	$R \ln K_a / \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
8.0406	293	0.0007	0.0026	0.0014	2432	0.0034	64.8215
7.9827	278	0.0006	0.0027	0.0013	3282	0.0036	67.3142
7.9415	263	0.0005	0.0028	0.0012	4161	0.0038	69.2879
7.8974	248	0.0005	0.0029	0.0011	5530	0.0040	71.6516



$$[W]_0 = 0.0040 \text{ M}$$

$$[G]_0 = 0.0033 \text{ M}$$

$$\Delta H = -2.52 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = 6.90 \pm 0.6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### 5.4 'Single point' Analyse mit korrigierten $K_a$ -Werte

Die Temperaturabhängigkeit des Gastes wurde miteinbezogen. Weitere Titrationsdaten siehe auch Dissertation von Burkert (in diesem Teil mit Stern\* versehen)<sup>[81]</sup>. In dieser Arbeit wird bei der Berechnung der Assoziationskonstanten  $K_a$  die Temperaturabhängigkeit des Gastes mitberücksichtigt. Die chemische Verschiebung der Gastprotonen zeigt in Abhängigkeit der Temperatur einen linearen Verlauf, so daß für jede Temperatur die chemische Verschiebung berechnet werden konnte.

Folgende Gleichungen wurden nach Auftragung der chemischen Verschiebung gegen die Temperatur erhalten:

Tab. 5.6: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von *p*-Benzochinon **30** in CDCl<sub>3</sub>.

$T / K$	$\delta / \text{ppm}$
238	6.7985
253	6.7891
268	6.7803
283	6.7727
298	6.7654

Die Verschiebungen für andere Temperaturen lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$y = -6 \cdot 10^{-4} x + 6.9288$$

Tab. 5.7: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Terephthalsäurealdehyd **71** in CDCl<sub>3</sub>.

$T / K$	$\delta_{\text{aromat}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{aldehyd}} / \text{ppm}$
238	8.0618	10.1211
253	8.0547	10.1208
268	8.0490	10.1206
283	8.0435	10.1204
298	8.0380	10.1202

Die Verschiebungen für andere Temperaturen lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$y = -1 \cdot 10^{-5} x + 10.125$$



Tab. 5.8: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$ .

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$
223	7.8221
240	7.8101
260	7.7976
280	7.7863
298	7.7766

Die Verschiebungen für andere Temperaturen lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$y = -6 \cdot 10^{-4} x + 7.9557$$

Tab. 5.9: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

$T / \text{K}$	$\delta / \text{ppm}$
280	6.3373
298	6.4054
308	6.4423
318	6.4779
328	6.5131

Die Verschiebungen für andere Temperaturen lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$y = 3.7 \cdot 10^{-3} x + 5.3125$$

Die Berechnung der korrigierten Assoziationskonstanten erfolgte nach folgenden Gleichungen:

$$[W_0] - [WG] = [W]$$

$$K_a = \frac{[WG]}{[G] \cdot [W]}$$

$$[G_0] - [G] = [WG]$$

$$\frac{\delta_{ex,Gast} - \delta_{max}}{\delta_{ex,Gast}^T - \delta_{max}} \cdot [G_0] = [G]$$

5.4.1 Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ 

Tab. 5.10: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **6** mit einem  $\delta_{\max} = 3.75$  ppm ( $[\mathbf{6}]_0 = 0.026$  M und  $[\mathbf{68}]_0 = 0.009$  M) unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastsignals  $\delta_0$  (G).\*

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korr.}} / \text{M}^{-1}$
282	4.8230	6.5133	2.7651	72	78
294	4.6590	6.4419	2.6943	97	99
310	4.4590	6.4061	2.6578	143	143
323	4.3400	6.3373	2.5893	187	180

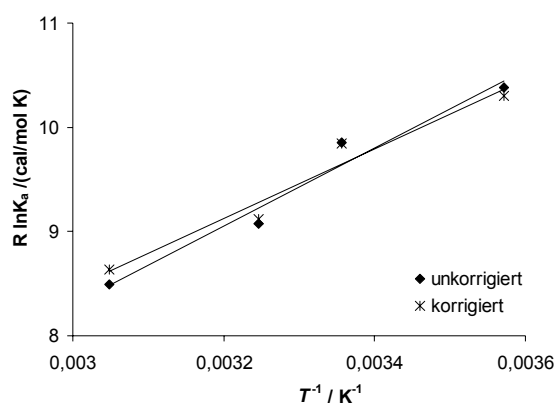


Abb. 5.1: Auftragung der in Tab. 5.10 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.11: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **68@6** in Benzol- $d_6$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-2.50 \pm 0.10$	$-3.75 \pm 0.23$	$-4.25 \pm 0.53$
korrigiert	$-2.54 \pm 0.10$	$-3.34 \pm 0.21$	$-2.71 \pm 0.42$

Tab. 5.12: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in Benzol- $d_6$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **7** mit einem  $\delta_{\max} = 4.31$  ppm ( $[7]_0 = 0.0081$  M und  $[68]_0 = 0.0096$  M) unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastsignals  $\delta_0$  (G).

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korr.}} / \text{M}^{-1}$
328	5.4025	6.5131	2.2041	267	316
318	5.3199	6.4779	2.1689	351	392
308	5.2467	6.4423	2.1333	453	478
298	5.1721	6.4058	2.0968	599	596
288	5.1040	6.3879	2.0789	789	731
280	5.0568	6.3673	2.0583	970	906

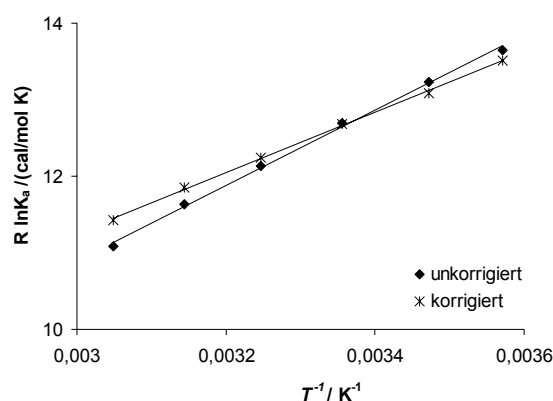


Abb. 5.2: Auftragung der in Tab. 5.12 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.13: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **68@7** in Benzol- $d_6$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-3.3 \pm 0.1$	$-4.9 \pm 0.1$	$-5.6 \pm 0.6$
korrigiert	$-3.9 \pm 0.1$	$-3.8 \pm 0.2$	$-0.2 \pm 0.5$

5.4.2 Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit *p*-Benzochinon **30** in CDCl<sub>3</sub>

Tab. 5.14: 'Single point'-Analyse des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** mit *p*-Benzochinon **30** in CDCl<sub>3</sub>: Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **6** mit einem  $\delta_{\max} = 4.59$  ppm ( $[6]_0 = 0.0150$  M und  $[30]_0 = 0.0056$  M).\*

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korrr.}} / \text{M}^{-1}$
298	6.1550	6.7654	2.1754	30	29
268	5.8020	6.7803	2.1903	64	64
253	5.4980	6.7891	2.1991	120	121
238	5.1290	6.7985	2.2085	282	285

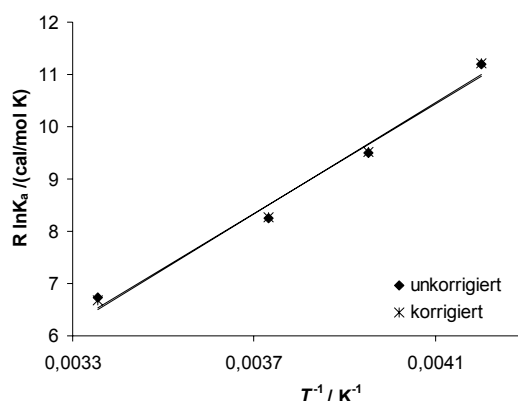


Abb. 5.3: Auftragung der in Tab. 5.14 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.15: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **30@7** in CDCl<sub>3</sub> mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-1.98 \pm 0.10$	$-5.55 \pm 0.22$	$-12.14 \pm 0.63$
korrigiert	$-1.96 \pm 0.10$	$-5.32 \pm 0.23$	$-11.43 \pm 0.52$

Tab. 5.16: 'Single point'-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit *p*-Benzochinon **30** in CDCl<sub>3</sub>: Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **7** mit einem  $\delta_{\max} = 3.57$  ppm ( $[7]_0 = 0.0068$  M und  $[30]_0 = 0.0120$  M).

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korr.}} / \text{M}^{-1}$
298	6.5527	6.7654	3.1954	14	12
283	6.4988	6.7727	3.2027	17	16
268	6.4317	6.7803	3.2103	23	22
253	6.3483	6.7891	3.2191	31	31
238	6.2545	6.7985	3.2285	42	43

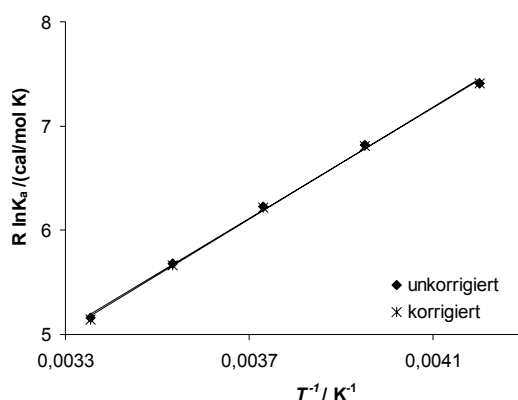


Abb. 5.4: Auftragung der in Tab. 5.16 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.17: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **30@7** in CDCl<sub>3</sub> mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-1.52 \pm 0.10$	$-2.47 \pm 0.12$	$-3.25 \pm 0.23$
korrigiert	$-1.45 \pm 0.10$	$-2.64 \pm 0.11$	$-3.81 \pm 0.42$

5.4.3 Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in CDCl<sub>3</sub>

Tab. 5.18: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in CDCl<sub>3</sub>: Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\max}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **6** mit einem  $\delta_{\max} = 3.49$  ppm ( $[6]_0 = 0.0016$  M und  $[68]_0 = 0.0005$  M).\*

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\max} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korrr.}} / \text{M}^{-1}$
298	5.2020	7.7766	4.2896	114	113
278	4.9430	7.7863	4.2993	151	150
268	4.7900	7.7976	4.3106	180	180
258	4.6320	7.8101	4.3231	219	220
243	4.4260	7.8221	4.3351	290	292

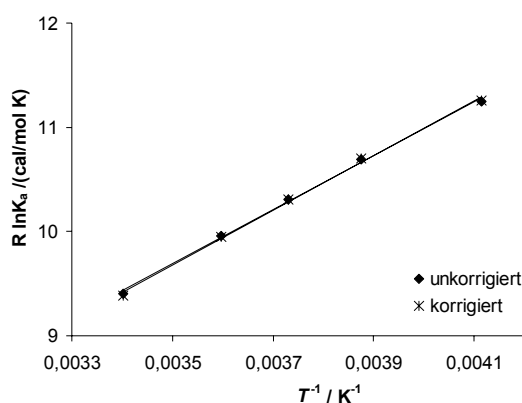


Abb. 5.5: Auftragung der in Tab. 5.18 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression (♦ = unkorrigiert und \* = korrigiert).

Tab. 5.19: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **68@6** in CDCl<sub>3</sub> mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-2.76 \pm 0.2$	$-2.58 \pm 0.2$	$0.61 \pm 0.2$
korrigiert	$-2.76 \pm 0.2$	$-2.77 \pm 0.2$	$-0.03 \pm 0.2$

Tab. 5.20: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68** in  $\text{CDCl}_3$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\text{max}}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **7** mit einem  $\delta_{\text{max}} = 3.72$  ppm ( $[7]_0 = 0.0048$  M und  $[68]_0 = 0.0025$  M).\*

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{max}} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korr.}} / \text{M}^{-1}$
298	4.6800	7.7766	4.0566	113	112
278	4.5080	7.7863	4.0663	151	151
268	4.3690	7.7976	4.0776	197	197
243	4.2620	7.8221	4.0901	250	251

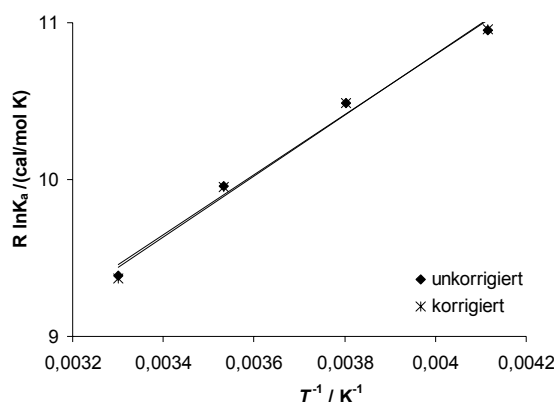


Abb. 5.6: Auftragung der in Tab. 5.20 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.21: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **68@7** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-2.76 \pm 0.12$	$-1.91 \pm 0.22$	$2.88 \pm 0.45$
korrigiert	$-2.75 \pm 0.37$	$-1.94 \pm 0.08$	$2.76 \pm 0.19$

#### 5.4.4 Komplexe der molekularen Pinzetten **6** und **7** mit Terephthalsäurealdehyd **71** in $\text{CDCl}_3$

Tab. 5.22: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Naphthalinpinzette **6** mit Terephthalsäurealdehyd **71** in  $\text{CDCl}_3$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\text{max}}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **6** mit einem  $\delta_{\text{max}} = 9.53$  ppm ( $[\mathbf{6}]_0 = 0.016$  M und  $[\mathbf{71}]_0 = 0.007$  M).\*

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{max}} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{korr.}} / \text{M}^{-1}$
294	9.9470	10.1202	0.5862	33	30
276	9.8830	10.1204	0.5864	56	53
260	9.8120	10.1206	0.5866	97	92
245	9.7150	10.1208	0.5868	215	207
229	9.5990	10.1212	0.5872	884	861

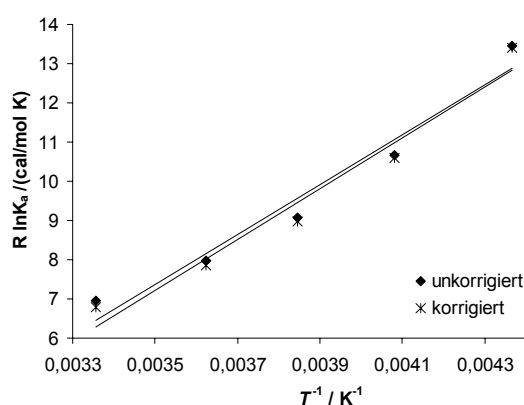


Abb. 5.7: Auftragung der in Tab. 5.22 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\blacklozenge$  = unkorrigiert und  $\ast$  = korrigiert).

Tab. 5.23: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziationsentropien  $\Delta S$  des Komplexes **71@6** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-2.04 \pm 0.1$	$-6.63 \pm 0.7$	$-15.60 \pm 3.0$



korrigiert	$-2.02 \pm 0.1$	$-7.17 \pm 0.6$	$-17.50 \pm 3.1$
------------	-----------------	-----------------	------------------

Tab. 5.24: ‘Single point’-Analyse des Komplexes der Diacetoxypinzette **7** mit Terephthal-säurealdehyd **71** in  $\text{CDCl}_3$ : Abhängigkeit der Assoziationskonstante  $K_a$  von der Temperatur, mit zugehörigem  $\Delta\delta_{\text{max}}$  und den entsprechenden Gastverschiebungen in Gegenwart  $\delta$  und Abwesenheit  $\delta_0$  der Pinzette **7** mit einem  $\delta_{\text{max}} = 8.54$  ppm ( $[\mathbf{7}]_0 = 0.0079$  M und  $[\mathbf{71}]_0 = 0.0104$  M).

$T / \text{K}$	$\delta(\text{G}) / \text{ppm}$	$\delta_0(\text{G}) / \text{ppm}$	$\Delta\delta_{\text{max}} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$	$K_{a, \text{kor.}} / \text{M}^{-1}$
298	9.9741	10.1202	1.5862	15	15
283	9.9558	10.1204	1.5864	19	17
268	9.9234	10.1206	1.5866	24	21
253	9.8802	10.1208	1.5868	30	28
238	9.8285	10.1212	1.5872	39	38

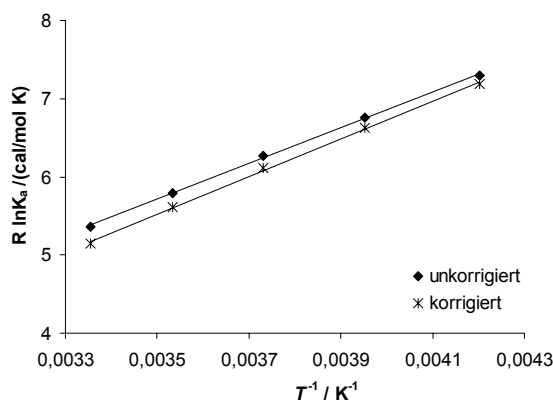


Abb. 5.8: Auftragung der in Tab. 5.24 aufgeführten Daten und Ergebnis der linearen Regression ( $\diamond$  = unkorrigiert und  $*$  = korrigiert).

Tab. 5.25: Gibbs-Assoziationsenthalpien  $\Delta G$ , Assoziationsenthalpien  $\Delta H$ , Assoziations-entropien  $\Delta S$  des Komplexes **71@7** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Berücksichtigung der temperaturabhängigen Assoziationskonstanten  $K_a$ .

	$\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S / \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
unkorrigiert	$-1.62 \pm 0.10$	$-2.32 \pm 0.22$	$-2.19 \pm 0.43$
korrigiert	$-1.56 \pm 0.10$	$-2.27 \pm 0.20$	$-2.41 \pm 0.41$

## 5.5 Hochdruckexperimente

Eine Stammlösung des Gastes 1,4-Dicyanbenzol **68**, *p*-Benzochinon **30** bzw. Terephthalsäurealdehyd **71** wurde im entsprechenden Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> angesetzt und die Menge an Pinzette **7** bzw. **6** dazugewogen.

Von vier verschiedenen Wirt-Gast-Lösungsmittel-Kombinationen wurde die Druckabhängigkeit <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisch untersucht, um das Reaktionsvolumen  $\Delta V$  des Assoziationsprozesses zu erhalten. Die Berechnung des Reaktionsvolumens  $\Delta V$  und  $\Delta\delta_{\max}$  basiert auf druckabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Daten, die bei der Bestimmung von  $K_a$ , die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Titration und 'single point' Analyse ermittelt wurden, miteinbezogen wird. Die Druckabhängigkeit von  $K_a$  in dem betrachteten Druckbereich kann in einer exponentiellen Funktion zusammengefaßt werden Gl. 5.1, wobei  $K^0$  die Assoziationskonstante bei einem Druck  $P = 0$  und  $\Delta V$  das Reaktionsvolumen ist.

$$K = K^0 \times \exp\left(-\frac{\Delta V}{RT}P\right) \quad \text{Gl. 5.1}$$

In Gleichung Gl. 5.2 und Gl. 5.3 ist die Druckabhängigkeit von  $\delta_G$  bzw.  $\delta_{GW}$ , zusammengefaßt;  $\delta_G^0$  und  $\delta_{GW}^0$  sind die korrespondierenden chemischen Verschiebungen bei  $P = 0$ ,  $a'$  und  $b'$  sind Druck-Koeffizienten.

$$\delta_G = \delta_G^0 + a'P \quad \text{Gl. 5.2}$$

$$\delta_{GH} = \delta_{GH}^0 + b'P \quad \text{Gl. 5.3}$$

Für die Anpassung der Parameter wurde  $b'$  auf null gesetzt.

Tab. 5.26: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  der beiden Protonen von **71** (10 mM) in  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit des Druckes bei einer Temperatur von 25°C.

$p$ / bar	$\delta_{\text{aromat}}$ / ppm	$\delta_{\text{aldehyd}}$ / ppm
50	8.049	10.131
263	8.051	10.133
483	8.053	10.134
778	8.057	10.136
1010	8.059	10.137
1338	8.062	10.140
1600	8.065	10.141
1948	8.068	10.144

Dazugehörige Geradengleichung, um für jeden Druck die zugehörige Verschiebung des Gastsignals zu bestimmen:  $y = 7 \cdot 10^{-5} x + 10.131$

Tab. 5.27: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  der beiden Protonen von **71** (10 mM) in Gegenwart von **6** (20 mM) in  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit des Druckes bei 25°C.

$p$ / bar	$\delta_{\text{aromat}}$ / ppm	$\delta_{\text{aldehyd}}$ / ppm
30	7.529	9.915
42	7.537	9.918
296	7.537	9.919
494	7.544	9.922
780	7.545	9.924
971	7.551	9.927
1267	7.548	9.932
1500	7.555	9.930
2005	7.558	9.934

Tab. 5.28: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  der beiden Protonen von **71** (10 mM) in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** (28 mM) in Abhängigkeit des Drucks bei 25°C.

$p / \text{bar}$	$\delta_{\text{aromat}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{aldehyd}} / \text{ppm}$	$K_a / \text{M}^{-1}$
35	7.373	9.850	35.0
52	7.388	9.856	35.0
271	7.381	9.854	34.8
480	7.394	9.860	34.6
758	7.389	9.859	34.4
1000	7.398	9.864	34.2
1275	7.396	9.865	34.0
1498	7.402	9.868	33.8
1755	7.400	9.868	33.6
1948	7.404	9.870	33.5

Tab. 5.29: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  des Protons von **68** (10 mM) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  in Abhängigkeit des Druckes bei einer Temperatur von 25°C.

$p / \text{bar}$	$\delta / \text{ppm}$
33	6.456
92	6.446
198	6.443
361	6.431
540	6.417
627	6.409
703	6.390

Dazugehörige Geradengleichung, um für jeden Druck die zugehörige Verschiebung des Gastsignals zu bestimmen:  $y = -8.56 \cdot 10^{-4} x + 6.4587$

Tab. 5.30: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  des Protons von **68** (10 mM) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in Gegenwart von **6** (20 mM) in Abhängigkeit des Drucks bei 25°C.

$p$ / bar	$\delta$ / ppm
28	4.640
98	4.639
201	4.631
312	4.629
427	4.620
498	4.618
603	4.611
702	4.607

Tab. 5.31: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  des Protons von **68** (10 mM) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> in Gegenwart von **6** (10 mM) in Abhängigkeit des Drucks bei 25°C.

$p$ / bar	$\delta$ / ppm	$K_a$ / M <sup>-1</sup>
59	5.289	145
83	5.280	146
177	5.280	146
248	5.269	147
291	5.272	147
363	5.263	147
422	5.263	148
483	5.256	148
538	4.618	149
599	5.248	149
648	5.246	149
702	5.242	150

Tab. 5.32: Beobachtete chemische Verschiebung  $\delta$  des Protons von **30** (10 mM) in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von **6** (20 mM) in Abhängigkeit des Drucks bei 25°C.

$p$ / bar	$\delta$ / ppm	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$
48	6.143	20.0
50	6.136	20.1
269	6.129	20.7
481	6.127	21.3
738	6.112	22.0
990	6.103	22.8
1288	6.084	23.7
1512	6.079	24.4
1762	6.065	25.2
1955	6.059	25.8

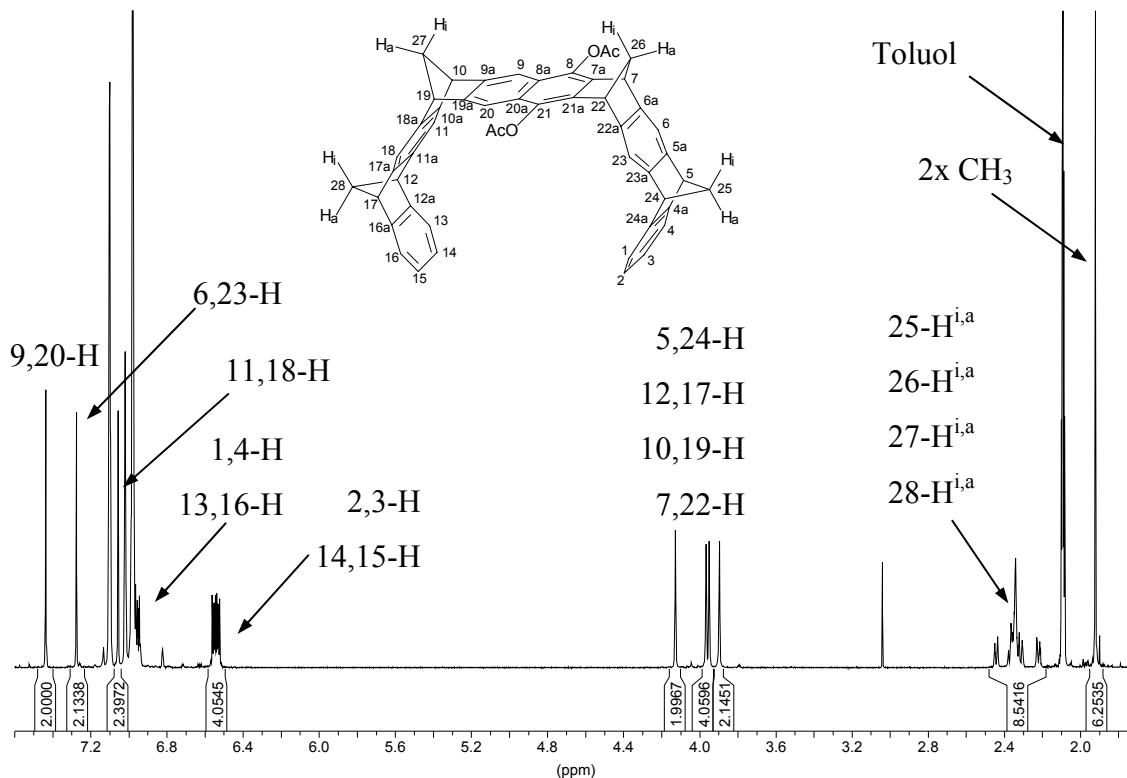
Tab. 5.33: Aktivierungsvolumina und -parameter, Assoziationskonstanten  $K_a$  und maximale chemische Verschiebung  $\Delta\delta_{\text{max}}$  für die Komplexe der Naphthalinpinzette **6** und der Diacetoxypinzette **7** mit 1,4-Dicyanbenzol **68**, *p*-Benzochinon **30** und Terephthalsäurealdehyd **71** bei 25°C in deuteriertem Chlorform bzw. Benzol unter Druckeinfluß.

		<sup>1</sup> H-NMR-Titration		‘Single point’ <sup>1</sup> H-NMR-Analyse		Hochdruck- <sup>1</sup> H-NMR	
Wirt	Gast	$K_a$ / $\text{M}^{-1}$	$\Delta\delta_{\text{max}}$ / ppm	$\Delta H$ / $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S$ / $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta V$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta\delta_{\text{max}}$ / ppm
<b>6</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	20 <sup>c)</sup>	2.8 <sup>c)</sup>	$-6.4 \pm 3$	$-15.3 \pm 3.1$	$-3.0 \pm 0.1$	2.5
<b>6</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	35	1.6 / 0.6	$-5.7 \pm 0.2$	$-14.1 \pm 2.1$	$+0.6 \pm 0.1$	1.4 / 0.6
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110 <sup>c)</sup>	4.3 <sup>c)</sup>	$-2.6 \pm 0.2$	$+0.5 \pm 0.5$	$+1.5 \pm 0.1$	4.2
<b>6</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	145 <sup>c)</sup>	2.7 <sup>c)</sup>	$-3.8 \pm 0.2$	$-3.1 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.2$	2.7
<b>7</b>	<b>30</b> <sup>a)</sup>	12	3.2	$-2.6 \pm 0.2$	$-3.8 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>71</b> <sup>a)</sup>	18	1.6 / 0.6	$-2.1 \pm 0.2$	$-2.4 \pm 0.2$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>a)</sup>	110	4.1	$-1.9 \pm 0.2$	$+7.6 \pm 0.5$	n.b.	n.b.
<b>7</b>	<b>68</b> <sup>b)</sup>	850	2.1	$-3.8 \pm 0.2$	$-0.2 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.4$	2.1

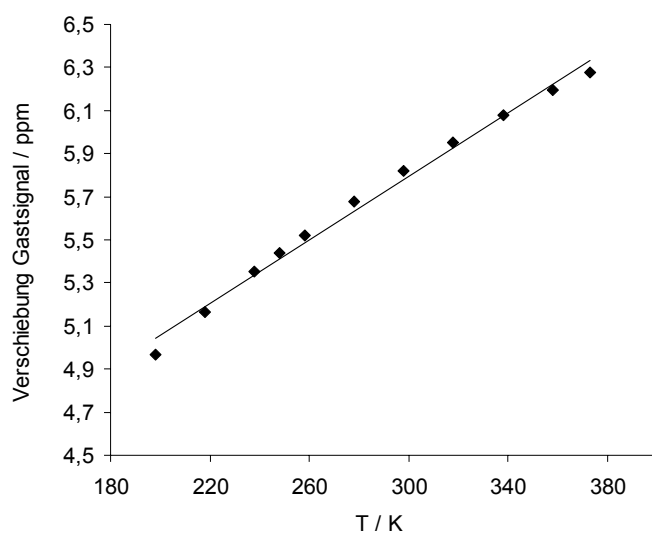
<sup>a)</sup>  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b)</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6$ , <sup>c)</sup> [81]

## 5.6 Dynamik

### 5.6.1 Diacetoxypinzette in Toluol



Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Gastsignals von 1,2,4,5-Tetracyanbenzol **70** in Toluol- $d_8$



$T / K$	$\delta / \text{ppm}$
198	4.9687
218	5.1665
238	5.3534
248	5.4368
258	5.5182
278	5.6755
298	5.8188
318	5.9543
338	6.0787
358	6.1935
373	6.2757

Dazugehörige Geradengleichung, um für jede Temperatur die zugehörige Verschiebung zu bestimmen:  $y = 7.361 \cdot 10^{-3} x + 3.5866$

## 5.7 Kinetik

Alle kinetischen Untersuchungen wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in  $\text{CDCl}_3$  verfolgt. Feststoffe wurden direkt in das NMR-Röhrchen eingewogen, von Flüssigkeiten wurden Stammlösungen angesetzt.

### 5.7.1 Retro-Diels-Alder-Reaktion

Die Konzentrationsabnahme des Cycloaddukts **12** wurde relativ zur Konzentrationszunahme von Furan **14** bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_I$  nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung wurde aus der Steigung der Regressionsgeraden der Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Reaktionszeit  $t$  erhalten.

Das  $I$  in den folgenden Tabellen steht für die Signalgröße,  $\tau$  für die Halbwertszeit.

#### 5.7.1.1 Retro-Diels-Alder-Reaktion ausgewertet nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung ohne Diacetatspacer **26**

[S]: Cycloaddukt **12**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur:  $21.4^\circ\text{C}$

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
5.8	146.14	0.67	0.060

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0/[S])$	Umsatz / %
0	286.80	1	5.93E-02	2.07E-04	0.0000	0.00
5400	66.879	1	5.87E-02	8.77E-04	0.0114	1.13
10800	38.039	1	5.80E-02	1.52E-03	0.0225	2.22
16200	26.927	1	5.74E-02	2.13E-03	0.0330	3.24
21600	21.381	1	5.69E-02	2.66E-03	0.0422	4.13
27000	17.333	1	5.63E-02	3.25E-03	0.0526	5.12
32400	14.843	1	5.58E-02	3.76E-03	0.0617	5.99
37800	12.945	1	5.53E-02	4.27E-03	0.0709	6.85
43200	11.441	1	5.47E-02	4.79E-03	0.0803	7.72
48600	10.139	1	5.42E-02	5.34E-03	0.0906	8.66
54000	9.080	1	5.36E-02	5.91E-03	0.1010	9.61
59400	8.245	1	5.31E-02	6.44E-03	0.1110	10.51

$$k_I = (1.84 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 74.8 \text{ h}$$



[S]: Cycloaddukt **12**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
11.6	146.14	1.01	0.079

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	46.148	1	7.72E-02	1.67E-03	0.0000	0.00
5400	17.586	1	7.46E-02	4.24E-03	0.0339	3.33
10800	10.302	1	7.19E-02	6.98E-03	0.0712	6.87
16200	7.312	1	6.94E-02	9.49E-03	0.1067	9.84
21600	5.549	1	6.68E-02	1.20E-02	0.1443	13.43
27000	4.478	1	6.45E-02	1.44E-02	0.1801	16.48
32400	3.712	1	6.21E-02	1.67E-02	0.2171	19.51
37800	3.139	1	5.98E-02	1.91E-02	0.2551	22.52
43200	2.724	1	5.77E-02	2.12E-02	0.2912	25.26
48600	2.392	1	5.56E-02	2.32E-02	0.3279	27.95
54000	2.113	1	5.35E-02	2.53E-02	0.3661	30.24
59400	1.884	1	5.15E-02	2.73E-02	0.4043	33.26

$$k_1 = (6.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 28.4 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
6.1	146.14	0.64	0.065

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	219.100	1	6.49E-02	2.96E-04	0.0000	0.00
5400	6.1166	1	5.61E-02	9.16E-03	0.1469	13.66
10800	2.8295	1	4.82E-02	1.70E-02	0.2981	25.78
16200	1.7314	1	4.13E-02	2.39E-02	0.4513	36.32
21600	1.2068	1	3.57E-02	2.96E-02	0.5990	45.06
27000	0.8809	1	3.05E-02	3.47E-02	0.7540	52.95
32400	0.6692	1	2.61E-02	3.91E-02	0.9095	59.73
37800	0.5258	1	2.25E-02	4.27E-02	1.0608	65.38
43200	0.4203	1	1.93E-02	4.59E-02	1.2131	70.27
48600	0.3435	1	1.67E-02	4.85E-02	1.3593	74.32
54000	0.2799	1	1.43E-02	5.10E-02	1.5156	78.03
59400	0.2332	1	1.23E-02	5.29E-02	1.6609	81.00

$$k_1 = (2.81 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 6.7 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $50^\circ\text{C}$ 

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
6.5	146.14	0.63	0.071

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	84.609	1	7.01E-02	8.29E-04	0.0000	0.00
5400	1.3405	1	4.07E-02	3.03E-02	0.5456	42.05
10800	0.4849	1	2.32E-02	4.78E-02	1.1074	66.96
16200	0.2369	1	1.36E-02	5.74E-02	1.6410	80.62
21600	0.1248	1	7.87E-03	6.31E-02	2.1869	88.77
27000	0.0681	1	4.53E-03	6.65E-02	2.7409	93.55
32400	0.0436	1	2.97E-03	6.80E-02	3.1636	95.77
37800	0.0274	1	1.89E-03	6.91E-02	3.6125	97.30
43200	0.0218	1	1.51E-03	6.95E-02	3.8357	97.84
48600	0.0180	1	1.25E-03	6.97E-02	4.0235	98.21
54000	0.0138	1	9.66E-04	7.00E-02	4.2850	98.62
59400	0.0122	1	8.55E-04	7.01E-02	4.4067	98.78

$$k_1 = (9.66 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2.0 \text{ h}$$

5.7.1.2 *Retro*-Diels-Alder-Reaktion ausgewertet nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1.  
Ordnung mit Diacetatspacer **26**

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetatspacer **26**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.4	146.14	0.75	0.059	17.6	372.42	0.063

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
3600	35.6650	0.5	5.78E-02	8.11E-04	0.0000	0.00
5400	10.4650	0.5	5.60E-02	2.67E-03	0.0328	3.22
10800	7.1686	0.5	5.48E-02	3.82E-03	0.0535	5.21
16200	6.2121	0.5	5.43E-02	4.37E-03	0.0635	6.15
21600	4.5123	0.5	5.28E-02	5.85E-03	0.0912	8.71
27000	3.6393	0.5	5.16E-02	7.08E-03	0.1148	10.85
32400	3.0898	0.5	5.05E-02	8.17E-03	0.1361	12.72
37800	2.5311	0.5	4.90E-02	9.67E-03	0.1663	15.32
43200	2.1537	0.5	4.76E-02	1.11E-02	0.1948	17.70
48600	2.0300	0.5	4.71E-02	1.16E-02	0.2063	18.64
54000	1.7912	0.5	4.58E-02	1.28E-02	0.2323	20.73
59400	1.6381	0.5	4.49E-02	1.37E-02	0.2525	22.31

$$k_1 = (4.33 \pm 0.11) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 44.4 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetatspacer **26**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.6	146.14	0.69	0.066	17.8	372.42	0.070

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	31.203	0.5	6.47E-02	1.04E-03	0.0000	0.00
5400	11.665	0.5	6.31E-02	2.70E-03	0.0261	2.57
10800	6.0829	0.5	6.08E-02	5.00E-03	0.0631	6.11
16200	4.0366	0.5	5.85E-02	7.25E-03	0.1009	9.60
21600	3.0273	0.5	5.64E-02	9.32E-03	0.1370	12.80
27000	2.4294	0.5	5.45E-02	1.12E-02	0.1713	15.74
32400	2.0428	0.5	5.28E-02	1.29E-02	0.2030	18.38

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{P}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
37800	1.6944	0.5	5.08E-02	1.50E-02	0.2427	21.55
43200	1.4568	0.5	4.90E-02	1.68E-02	0.2792	24.36
48600	1.2645	0.5	4.71E-02	1.86E-02	0.3173	27.19
54000	1.1445	0.5	4.58E-02	2.00E-02	0.3466	29.29
59400	0.9761	0.5	4.35E-02	2.23E-02	0.3977	32.81

$$k_1 = (6.66 \pm 0.07) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 28.9 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur:  $35^\circ\text{C}$

$m_{\text{S}} / \text{mg}$	$M_{\text{S}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.6	146.14	0.70	0.065	18.3	372.42	0.071

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{P}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	28.741	0.5	6.34E-02	1.10E-03	0.0000	0.00
5400	5.5949	0.5	5.92E-02	5.29E-03	0.0683	6.61
10800	2.9945	0.5	5.53E-02	9.23E-03	0.1372	12.82
16200	1.9252	0.5	5.12E-02	1.33E-02	0.2136	19.24
21600	1.4350	0.5	4.78E-02	1.67E-02	0.2817	24.55
27000	1.1291	0.5	4.47E-02	1.98E-02	0.3494	29.49
32400	0.9030	0.5	4.15E-02	2.30E-02	0.4234	34.52
37800	0.7355	0.5	3.84E-02	2.61E-02	0.5014	39.43
43200	0.6254	0.5	3.59E-02	2.87E-02	0.5703	43.46
48600	0.5451	0.5	3.37E-02	3.09E-02	0.6337	46.93
54000	0.4796	0.5	3.16E-02	3.29E-02	0.6969	50.19
59400	0.4313	0.5	2.99E-02	3.46E-02	0.7525	52.88

$$k_1 = (1.29 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 14.9 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetatspacer **26**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur: 40°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.8	146.14	0.68	0.068	17.8	372.42	0.070

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	22.551	0.5	6.69E-02	1.48E-03	0.0000	0.00
5400	3.0273	0.5	5.87E-02	9.70E-03	0.1309	12.27
10800	1.4998	0.5	5.13E-02	1.71E-02	0.2658	23.34
16200	0.9457	0.5	4.48E-02	2.37E-02	0.4025	33.13
21600	0.6631	0.5	3.90E-02	2.94E-02	0.5400	41.72
27000	0.4824	0.5	3.36E-02	3.48E-02	0.6893	49.81
32400	0.3740	0.5	2.93E-02	3.91E-02	0.8269	56.26
37800	0.2997	0.5	2.56E-02	4.28E-02	0.9595	61.69
43200	0.2359	0.5	2.19E-02	4.65E-02	1.1158	67.23
48600	0.1908	0.5	1.89E-02	4.95E-02	1.2647	71.77
54000	0.1623	0.5	1.68E-02	5.17E-02	1.3843	74.95
59400	0.1360	0.5	1.46E-02	5.38E-02	1.5206	78.14

$$k_1 = (2.59 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 7.4 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetatspacer **26**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur: 45°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.8	146.14	0.69	0.069	18.2	372.42	0.071

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	35.667	0.5	6.68E-02	9.37E-04	0.0000	0.00
5400	1.5062	0.5	5.09E-02	1.69E-02	0.2727	23.87
10800	0.6734	0.5	3.89E-02	2.89E-02	0.5414	41.81
16200	0.3881	0.5	2.96E-02	3.82E-02	0.8139	55.69
21600	0.2528	0.5	2.28E-02	4.50E-02	1.0773	65.95
27000	0.1716	0.5	1.73E-02	5.04E-02	1.3506	74.09
32400	0.1244	0.5	1.35E-02	5.43E-02	1.5994	79.80
37800	0.0906	0.5	1.04E-02	5.74E-02	1.8608	84.44
43200	0.0765	0.5	8.99E-03	5.88E-02	2.0058	86.54
48600	0.0569	0.5	6.92E-03	6.08E-02	2.2672	89.64
54000	0.0444	0.5	5.53E-03	6.22E-02	2.4925	91.73
59400	0.0373	0.5	4.70E-03	6.31E-02	2.6536	92.96

$$k_1 = (4.52 \pm 0.09) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 4.3$$

h

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetatspacer **26**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $50^\circ\text{C}$ 

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
6.8	146.14	0.69	0.068	17.8	372.42	0.070

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	12.085	0.5	6.51E-02	2.69E-03	0.0000	0.00
1800	2.0713	0.5	5.46E-02	1.32E-02	0.1757	16.11
3600	1.0975	0.5	4.66E-02	2.12E-02	0.3349	28.46
5400	0.6674	0.5	3.87E-02	2.90E-02	0.5186	40.46
7200	0.4588	0.5	3.24E-02	3.53E-02	0.6965	50.17
9000	0.3493	0.5	2.79E-02	3.99E-02	0.8479	57.17
10800	0.2644	0.5	2.34E-02	4.43E-02	1.0211	63.98
16200	0.1323	0.5	1.42E-02	5.36E-02	1.5238	78.21
21600	0.0873	0.5	1.01E-02	5.77E-02	1.8656	84.52
27000	0.0470	0.5	5.82E-03	6.19E-02	2.4138	91.05
32400	0.0384	0.5	4.83E-03	6.29E-02	2.6000	92.57
37800	0.0354	0.5	4.48E-03	6.33E-02	2.6758	93.11

$$k_1 = (8.82 \pm 0.15) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2.2 \text{ h}$$

5.7.2 *Retro*-Diels-Alder-Reaktion nach Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7** bzw. der Naphthalinpinzette **6**

5.7.2.1 *Retro*-Diels-Alder-Reaktion ausgewertet nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1. Ordnung mit der Diacetoxypinzette **7**

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetoxypinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $25^\circ\text{C}$ 

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
5.4	146.14	0.62	0.060	21.3	700.84	0.049

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	27.082	0.5	5.85E-02	1.08E-03	0.0000	0.00
5400	13.714	0.5	5.75E-02	2.10E-03	0.0175	1.74
10800	9.3324	0.5	5.66E-02	3.03E-03	0.0339	3.33
16200	7.1755	0.5	5.57E-02	3.88E-03	0.0491	4.79

$t / s$	$I_S$	$I_P$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
21600	5.8349	0.5	5.49E-02	4.70E-03	0.0639	6.19
27000	4.7488	0.5	5.39E-02	5.68E-03	0.0818	7.86
32400	4.4680	0.5	5.36E-02	6.00E-03	0.0878	8.40
37800	3.7432	0.5	5.26E-02	7.02E-03	0.1071	10.15
43200	3.0638	0.5	5.12E-02	8.36E-03	0.1329	12.44
48600	3.0680	0.5	5.12E-02	8.35E-03	0.1327	12.43
54000	2.5330	0.5	4.98E-02	9.82E-03	0.1619	14.94
59400	2.3432	0.5	4.91E-02	1.05E-02	0.1751	16.06

$$k_1 = (2.90 \pm 0.07) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 66.5 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**

Zusatz: Diacetoxypinzette **7**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur: 30°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / M$
5.9	146.14	0.60	0.068	21.7	700.84	0.051

$t / s$	$I_S$	$I_P$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	21.2570	0.5	6.63E-02	1.56E-03	0.0000	0.00
5400	6.6373	0.5	6.31E-02	4.75E-03	0.0494	4.82
10800	3.8550	0.5	6.00E-02	7.79E-03	0.0987	9.40
16200	2.5714	0.5	5.68E-02	1.10E-02	0.1544	14.31
21600	1.8294	0.5	5.33E-02	1.46E-02	0.2184	19.62
27000	1.6131	0.5	5.18E-02	1.60E-02	0.2467	21.87
32400	1.3176	0.5	4.92E-02	1.87E-02	0.2985	25.80
37800	1.1297	0.5	4.70E-02	2.08E-02	0.3432	29.05
43200	0.9505	0.5	4.44E-02	2.34E-02	0.3994	32.93
48600	0.8498	0.5	4.27E-02	2.51E-02	0.4395	35.56
54000	0.7260	0.5	4.02E-02	2.77E-02	0.5007	39.39
59400	0.6471	0.5	3.83E-02	2.96E-02	0.5492	42.26

$$k_1 = (9.16 \pm 0.11) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 21.0 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetoxypinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur: 40°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
5.8	146.14	0.65	0.061	20.5	700.84	0.045

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	76.4460	0.5	6.04E-02	3.95E-04	0.0000	0.00
5400	2.3179	0.5	5.00E-02	1.08E-02	0.1888	17.21
10800	1.0447	0.5	4.11E-02	1.97E-02	0.3846	31.93
16200	0.6242	0.5	3.37E-02	2.70E-02	0.5818	44.11
21600	0.4287	0.5	2.80E-02	3.27E-02	0.7665	53.54
27000	0.3155	0.5	2.35E-02	3.72E-02	0.9431	61.06
32400	0.2363	0.5	1.95E-02	4.13E-02	1.1300	67.70
37800	0.1795	0.5	1.60E-02	4.47E-02	1.3247	73.41
43200	0.1412	0.5	1.34E-02	4.74E-02	1.5066	77.83
48600	0.1153	0.5	1.14E-02	4.94E-02	1.6681	81.14
54000	0.0960	0.5	9.78E-03	5.10E-02	1.8194	83.79
59400	0.0769	0.5	8.10E-03	5.26E-02	2.0086	86.58

$$k_1 = (3.38 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 5.7 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**Zusatz: Diacetoxypinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ 

Temperatur: 50°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
5.1	146.14	0.62	0.056	21.5	700.84	0.049

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	19.176	0.5	5.50E-02	1.43E-03	0.0000	0.00
600	0.733	0.5	3.35E-02	2.29E-02	0.4943	39.00
1200	0.2913	0.5	2.08E-02	3.56E-02	0.9736	62.23
1800	0.1374	0.5	1.22E-02	4.42E-02	1.5088	77.88
2700	0.0774	0.5	7.56E-03	4.88E-02	1.9838	86.25
3600	0.0456	0.5	4.71E-03	5.17E-02	2.4562	91.42

$$k_1 = (9.14 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2.1 \text{ h}$$



5.7.2.2 *Retro*-Diels-Alder-Reaktion ausgewertet nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 1.  
Ordnung mit der Naphthalinpinzette 6

[S]: Cycloaddukt 12

Zusatz: Naphthalinpinzette 6

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_6 / \text{mg}$	$M_6 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[6]_0 / \text{M}$
5.5	146.14	0.62	0.061	22.0	584.78	0.061

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	54.5100	1	5.96E-02	1.09E-03	0.0000	0.00
5400	29.1920	1	5.87E-02	2.01E-03	0.0155	1.54
10800	20.9200	1	5.79E-02	2.77E-03	0.0285	2.81
16200	16.4610	1	5.72E-02	3.48E-03	0.0408	4.00
21600	13.4470	1	5.65E-02	4.20E-03	0.0536	5.21
27000	11.5070	1	5.58E-02	4.85E-03	0.0652	6.31
32400	9.8695	1	5.51E-02	5.58E-03	0.0783	7.53
37800	9.1469	1	5.47E-02	5.98E-03	0.0856	8.20
43200	8.0832	1	5.40E-02	6.68E-03	0.0985	9.38
48600	7.0965	1	5.32E-02	7.50E-03	0.1137	10.74
54000	6.6274	1	5.27E-02	7.96E-03	0.1224	11.52
59400	5.9910	1	5.20E-02	8.68E-03	0.1362	12.73

$$k_1 = (2.26 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 86.1 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt 12

Zusatz: Naphthalinpinzette 6

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_6 / \text{mg}$	$M_6 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[6]_0 / \text{M}$
5.5	146.14	1.00	0.071	42.2	584.78	0.072

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_P$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	14.5637	0.5	1.03E-01	3.54E-03	0.0000	0.00
5400	7.3763	0.5	1.00E-01	6.78E-03	0.0318	3.13
10800	4.3415	0.5	9.57E-02	1.10E-02	0.0752	7.25
16200	3.0294	0.5	9.16E-02	1.51E-02	0.1190	11.22
21600	2.3388	0.5	8.79E-02	1.88E-02	0.1600	14.78
27000	1.8561	0.5	8.41E-02	2.27E-02	0.2048	18.52
32400	1.5895	0.5	8.12E-02	2.55E-02	0.2397	21.32
37800	1.3114	0.5	7.73E-02	2.95E-02	0.2892	25.12

$t/s$	$I_S$	$I_P$	$[S]/M$	$[P]/M$	$\ln([S]_0/[S])$	Umsatz / %
43200	1.1281	0.5	7.40E-02	3.28E-02	0.3331	28.33
48600	0.9612	0.5	7.02E-02	3.65E-02	0.3851	31.96
54000	0.8447	0.5	6.71E-02	3.97E-02	0.4312	35.03
59400	0.7612	0.5	6.44E-02	4.23E-02	0.4712	37.57

$$k_1 = (8.05 \pm 0.09) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau = 23.9 \text{ h}$$

[S]: Cycloaddukt **12**

Zusatz: Naphthalinpinzette **6**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur: 40°C

$m_S/mg$	$M_S/g \cdot mol^{-1}$	$V_0/mL$	$[S]_0/M$	$m_6/mg$	$M_6/g \cdot mol^{-1}$	$[6]_0/M$
5.7	146.14	0.61	0.063	22.7	584.78	0.063

$t/s$	$I_S$	$I_P$	$[S]/M$	$[P]/M$	$\ln([S]_0/[S])$	Umsatz / %
0	27.7960	1	6.14E-02	2.21E-03	0.0000	0.00
5400	4.7057	1	5.24E-02	1.11E-02	0.1573	14.56
10800	2.2660	1	4.41E-02	1.95E-02	0.3302	28.12
16200	1.4186	1	3.73E-02	2.63E-02	0.4982	39.24
21600	0.9579	1	3.11E-02	3.25E-02	0.6795	49.31
27000	0.7170	1	2.66E-02	3.70E-02	0.8379	56.74
32400	0.5263	1	2.19E-02	4.17E-02	1.0294	64.28
37800	0.4085	1	1.84E-02	4.51E-02	1.2024	69.95
43200	0.3266	1	1.57E-02	4.79E-02	1.3663	74.49
48600	0.2574	1	1.30E-02	5.06E-02	1.5508	78.79
54000	0.2090	1	1.10E-02	5.26E-02	1.7199	82.09
59400	0.1706	1	9.27E-03	5.43E-02	1.8906	84.90

$$k_1 = (3.20 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 6.0 \text{ h}$$

## 5.7.3 Menshutkin-Reaktion verschiedener Pyridinderivate mit Methyljodid

Alle Reaktionen wurden in Gegenwart eines internen Standards, Anisol (3.8 ppm)  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch in  $\text{CDCl}_3$  verfolgt.

5.7.3.1 Menshutkin-Reaktion von Chinolin **19** mit Methyljodid **15** mit und ohne Diacetatspacer **26**

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> =  $8.52 \cdot 10^{-1}$  M)

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur: 25°C

[P]: *N*-Methylchinoliniumjodid **84**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.37	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.7181	1	2.34E-02	1.90E-02	0.0000	0.00
600	0.7142	1	2.33E-02	1.90E-02	0.0054	0.54
1200	0.7087	1	2.31E-02	1.91E-02	0.0132	1.31
1800	0.7031	1	2.29E-02	1.91E-02	0.0211	2.09
2700	0.6955	1	2.27E-02	1.92E-02	0.0320	3.15
3600	0.6883	1	2.24E-02	1.93E-02	0.0424	4.15
5400	0.6726	1	2.19E-02	1.95E-02	0.0655	6.34
7200	0.6606	1	2.15E-02	1.96E-02	0.0835	8.01
9000	0.6465	1	2.11E-02	1.98E-02	0.1050	9.97
10800	0.6334	1	2.07E-02	2.00E-02	0.1255	11.80
12600	0.6197	1	2.02E-02	2.01E-02	0.1474	13.70
14400	0.6072	1	1.98E-02	2.03E-02	0.1678	15.44
16200	0.5964	1	1.94E-02	2.04E-02	0.1857	16.95
21600	0.5608	1	1.83E-02	2.09E-02	0.2472	21.91
27000	0.5255	1	1.71E-02	2.14E-02	0.3123	26.82
32400	0.4944	1	1.61E-02	2.18E-02	0.3733	31.15
37800	0.4624	1	1.51E-02	2.23E-02	0.4402	35.61
43200	0.4335	1	1.41E-02	2.27E-02	0.5047	39.63
48600	0.4065	1	1.33E-02	2.32E-02	0.5690	43.39
54000	0.3807	1	1.24E-02	2.36E-02	0.6346	46.99
59400	0.3555	1	1.16E-02	2.41E-02	0.7031	50.49

$$k_1 = (1.17 \pm 0.03) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 16 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.37	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.7409	1	2.42E-02	1.87E-02	0.0000	0.00
600	0.7345	1	2.40E-02	1.88E-02	0.0087	0.86
1200	0.7271	1	2.37E-02	1.89E-02	0.0188	1.86
1800	0.7195	1	2.35E-02	1.90E-02	0.0293	2.89
2700	0.7089	1	2.31E-02	1.91E-02	0.0442	4.32
3600	0.6986	1	2.28E-02	1.92E-02	0.0588	5.71
5400	0.6785	1	2.21E-02	1.94E-02	0.0880	8.42
7200	0.6593	1	2.15E-02	1.97E-02	0.1167	11.01
9000	0.6412	1	2.09E-02	1.99E-02	0.1445	13.46
10800	0.6235	1	2.03E-02	2.01E-02	0.1725	15.85
12600	0.6057	1	1.98E-02	2.03E-02	0.2015	18.25
14400	0.5886	1	1.92E-02	2.05E-02	0.2301	20.56
16200	0.5717	1	1.86E-02	2.07E-02	0.2593	22.84
21600	0.5246	1	1.71E-02	2.14E-02	0.3452	29.19
27000	0.4801	1	1.57E-02	2.20E-02	0.4339	35.20
32400	0.4396	1	1.43E-02	2.27E-02	0.5220	40.67
37800	0.4011	1	1.31E-02	2.33E-02	0.6137	45.86
43200	0.3666	1	1.20E-02	2.39E-02	0.7036	50.52
48600	0.3336	1	1.09E-02	2.45E-02	0.7979	54.97
54000	0.3045	1	9.93E-03	2.50E-02	0.8892	58.90
55800	0.2957	1	9.64E-03	2.52E-02	0.9185	60.09

$$k_1 = (1.63 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 12 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.37	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.9684	1	0.03586739	1.88E-02	0.0000	0.00
600	0.9432	1	0.03493404	1.91E-02	0.0264	2.60
1200	0.9226	1	0.03417106	1.93E-02	0.0484	4.73
1800	0.8965	1	0.03320437	1.95E-02	0.0771	7.42
2700	0.8672	1	0.03211917	1.98E-02	0.1104	10.45

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
3600	0.8365	1	0.03098211	2.02E-02	0.1464	13.62
5400	0.7826	1	0.02898577	2.08E-02	0.2130	19.19
7200	0.7305	1	0.0270561	2.14E-02	0.2819	24.57
9000	0.6815	1	0.02524125	2.20E-02	0.3513	29.63
10800	0.6376	1	0.02361529	2.26E-02	0.4179	34.16
12600	0.5954	1	0.0220523	2.32E-02	0.4864	38.52
14400	0.5526	1	0.02046708	2.39E-02	0.5610	42.94
16200	0.5161	1	0.0191152	2.44E-02	0.6293	46.71
21600	0.4182	1	0.0154892	2.61E-02	0.8397	56.82
27000	0.3409	1	0.01262618	2.76E-02	1.0441	64.80
32400	0.2756	1	0.01020761	2.90E-02	1.2567	71.54
37800	0.2237	1	0.00828535	3.03E-02	1.4653	76.90
43200	0.1824	1	0.00675569	3.13E-02	1.6694	81.16
48600	0.1502	1	0.00556307	3.22E-02	1.8637	84.49
54000	0.1226	1	0.00454083	3.30E-02	2.0667	87.34

$$k_1 = (3.84 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 5 \text{ h}$$

[*S*]: Methyliodid **15**[*S*]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[*P*]: *N*-Methylchinoliniumiodid **84**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.37	141.94	0.7	0.034

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	0.753	1	2.46E-02	1.86E-02	0.0000	0.00
600	0.7004	1	2.28E-02	1.92E-02	0.0724	6.99
1200	0.6524	1	2.13E-02	1.97E-02	0.1434	13.36
1800	0.6105	1	1.99E-02	2.02E-02	0.2098	18.92
2700	0.5547	1	1.81E-02	2.10E-02	0.3056	26.33
3600	0.5026	1	1.64E-02	2.17E-02	0.4043	33.25
5400	0.4266	1	1.39E-02	2.29E-02	0.5682	43.35
7200	0.3557	1	1.16E-02	2.41E-02	0.7500	52.76
9000	0.3028	1	9.87E-03	2.50E-02	0.9110	59.79
10800	0.2612	1	8.52E-03	2.59E-02	1.0588	65.31
12600	0.2208	1	7.20E-03	2.67E-02	1.2268	70.68
14400	0.1804	1	5.88E-03	2.76E-02	1.4289	76.04
16200	0.1552	1	5.06E-03	2.82E-02	1.5794	79.39
21600	0.0856	1	2.79E-03	3.00E-02	2.1744	88.63
27000	0.0558	1	1.82E-03	3.09E-02	2.6023	92.59
32400	0.0321	1	1.05E-03	3.16E-02	3.1552	95.74
37800	0.0197	1	6.42E-04	3.20E-02	3.6434	97.38
43200	0.0138	1	4.50E-04	3.22E-02	3.9994	98.17
48600	0.0095	1	3.10E-04	3.23E-02	4.3728	98.74
54000	0.0065	1	2.12E-04	3.24E-02	4.7523	99.14
55800	0.0056	1	1.83E-04	3.24E-02	4.9013	99.26

$$k_1 = (8.91 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
3.24	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.9594	1	3.13E-02	1.66E-02	0.0000	0.00
600	0.9581	1	3.12E-02	1.67E-02	0.0014	0.14
1200	0.9511	1	3.10E-02	1.67E-02	0.0087	0.87
1800	0.9503	1	3.10E-02	1.67E-02	0.0095	0.95
2700	0.9443	1	3.08E-02	1.68E-02	0.0159	1.57
3600	0.9345	1	3.05E-02	1.69E-02	0.0263	2.60
5400	0.9216	1	3.01E-02	1.70E-02	0.0402	3.94
7200	0.9054	1	2.95E-02	1.71E-02	0.0579	5.63
9000	0.8882	1	2.90E-02	1.73E-02	0.0771	7.42
10800	0.8693	1	2.83E-02	1.74E-02	0.0986	9.39
12600	0.8527	1	2.78E-02	1.76E-02	0.1179	11.12
14400	0.8356	1	2.72E-02	1.78E-02	0.1382	12.90
16200	0.8197	1	2.67E-02	1.79E-02	0.1574	14.56
18000	0.8055	1	2.63E-02	1.81E-02	0.1748	16.04
19800	0.7866	1	2.57E-02	1.83E-02	0.1986	18.01
21600	0.7709	1	2.51E-02	1.84E-02	0.2187	19.65
23400	0.7544	1	2.46E-02	1.86E-02	0.2404	21.37
25200	0.7412	1	2.42E-02	1.87E-02	0.2580	22.74
27000	0.7256	1	2.37E-02	1.89E-02	0.2793	24.37
28800	0.7087	1	2.31E-02	1.91E-02	0.3029	26.13
30600	0.6926	1	2.26E-02	1.93E-02	0.3259	27.81
32400	0.6771	1	2.21E-02	1.94E-02	0.3485	29.42
37800	0.6362	1	2.07E-02	1.99E-02	0.4108	33.69
43200	0.5983	1	1.95E-02	2.04E-02	0.4722	37.64
48600	0.5576	1	1.82E-02	2.09E-02	0.5427	41.88
54000	0.5247	1	1.71E-02	2.14E-02	0.6035	45.31
59400	0.4894	1	1.60E-02	2.19E-02	0.6731	48.99

$$k_1 = (1.13 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 17 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: *N*-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.37	141.94	0.70	0.034	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.1673	1	3.96E-02	1.56E-02	0.0000	0.00
600	1.1585	1	3.93E-02	1.57E-02	0.0076	0.75
1200	1.1495	1	3.90E-02	1.58E-02	0.0154	1.52
1800	1.1335	1	3.84E-02	1.59E-02	0.0294	2.90
2700	1.1136	1	3.78E-02	1.60E-02	0.0471	4.60
3600	1.0987	1	3.73E-02	1.62E-02	0.0606	5.88
5400	1.0666	1	3.62E-02	1.64E-02	0.0902	8.63
7200	1.0345	1	3.51E-02	1.67E-02	0.1208	11.38
9000	1.004	1	3.41E-02	1.69E-02	0.1507	13.99
10800	0.9757	1	3.31E-02	1.72E-02	0.1793	16.41
12600	0.9438	1	3.20E-02	1.74E-02	0.2125	19.15
14400	0.9151	1	3.10E-02	1.77E-02	0.2434	21.61
16200	0.887	1	3.01E-02	1.80E-02	0.2746	24.01
18000	0.8575	1	2.91E-02	1.83E-02	0.3084	26.54
19800	0.8362	1	2.84E-02	1.85E-02	0.3336	28.36
21600	0.8045	1	2.73E-02	1.88E-02	0.3722	31.08
23400	0.7785	1	2.64E-02	1.91E-02	0.4051	33.31
25200	0.7533	1	2.56E-02	1.93E-02	0.4380	35.47
27000	0.7285	1	2.47E-02	1.96E-02	0.4715	37.59
28800	0.7045	1	2.39E-02	1.99E-02	0.5050	39.65
30600	0.6825	1	2.31E-02	2.02E-02	0.5367	41.53
32400	0.6666	1	2.26E-02	2.04E-02	0.5603	42.89
37800	0.5975	1	2.03E-02	2.12E-02	0.6697	48.81
43200	0.5396	1	1.83E-02	2.20E-02	0.7716	53.77
48600	0.4985	1	1.69E-02	2.26E-02	0.8508	57.29
54000	0.4545	1	1.54E-02	2.33E-02	0.9433	61.06
59400	0.4151	1	1.41E-02	2.40E-02	1.0339	64.44

$$k_1 = (1.76 \pm 0.01) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 11 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.37	141.94	0.70	0.034	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.1161	1	0.0379	1.60E-02	0.0000	0.00
1800	1.0265	1	0.0348	1.67E-02	0.0837	8.03
5400	0.8655	1	0.0294	1.82E-02	0.2543	22.45
10800	0.6742	1	0.0229	2.03E-02	0.5041	39.59
16200	0.5194	1	0.0176	2.23E-02	0.7649	53.46
21600	0.3776	1	0.0128	2.46E-02	1.0838	66.17
27000	0.2795	1	0.0095	2.65E-02	1.3846	74.96
32400	0.2121	1	0.0072	2.80E-02	1.6605	81.00
37800	0.1581	1	0.0054	2.93E-02	1.9544	85.83

$$k_1 = (4.71 \pm 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 4 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.37	141.94	0.70	0.034	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.139	1	3.86E-02	1.59E-02	0.0000	0.00
600	1.0606	1	3.60E-02	1.65E-02	0.0713	6.88
1200	1.0052	1	3.41E-02	1.69E-02	0.1250	11.75
1800	0.9416	1	3.19E-02	1.75E-02	0.1903	17.33
2700	0.8644	1	2.93E-02	1.82E-02	0.2759	24.11
3600	0.7832	1	2.66E-02	1.90E-02	0.3745	31.24
5400	0.6614	1	2.24E-02	2.04E-02	0.5435	41.93
7200	0.5681	1	1.93E-02	2.16E-02	0.6956	50.12
9000	0.4795	1	1.63E-02	2.29E-02	0.8652	57.90
10800	0.4051	1	1.37E-02	2.41E-02	1.0338	64.43
12600	0.3461	1	1.17E-02	2.52E-02	1.1912	69.61
14400	0.3025	1	1.03E-02	2.60E-02	1.3258	73.44
16200	0.2641	1	8.96E-03	2.68E-02	1.4616	76.81
18000	0.2254	1	7.65E-03	2.77E-02	1.6200	80.21



$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
19800	0.1984	1	6.73E-03	2.83E-02	1.7476	82.58
21600	0.1732	1	5.87E-03	2.89E-02	1.8835	84.79
23400	0.1539	1	5.22E-03	2.94E-02	2.0016	86.49
25200	0.1385	1	4.70E-03	2.98E-02	2.1070	87.84

$$k_1 = (9.10 \pm 0.11) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

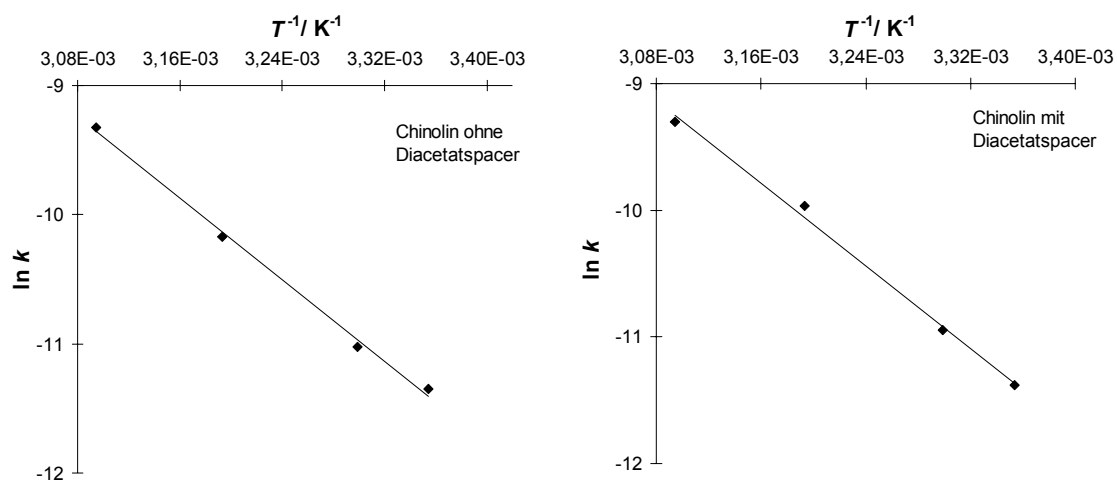


Abb. 5.9: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **19** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

### 5.7.3.2 Menschutkin-Reaktion von Chinoxalin **20** mit Methyljodid **15** mit und ohne Diacetatspacer **26**

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.68	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	201.6	212.0	3.52E-02	1.90E-02	0.0000	100.00
6600	211.7	226.4	3.46E-02	1.91E-02	0.0168	98.33
90000	197.0	209.7	3.48E-02	1.91E-02	0.0122	98.79
179400	205.5	224.5	3.39E-02	1.93E-02	0.0381	96.26
424200	188.9	217.9	3.21E-02	1.98E-02	0.0925	91.16
501600	174.3	203.4	3.17E-02	1.99E-02	0.1041	90.11
603900	176.3	213.9	3.05E-02	2.03E-02	0.1430	86.67
694500	157.2	198.3	2.94E-02	2.07E-02	0.1820	83.36
773400	164.3	204.3	2.98E-02	2.05E-02	0.1676	84.57
1038300	164.7	231.9	2.63E-02	2.17E-02	0.2919	74.69
1117200	148.6	212.8	2.59E-02	2.18E-02	0.3088	73.43
1216500	135.2	202.8	2.47E-02	2.22E-02	0.3552	70.11
1296000	136.1	205.8	2.45E-02	2.23E-02	0.3632	69.54
1380300	137.6	206.7	2.47E-02	2.22E-02	0.3566	70.00
1635900	122.6	201.3	2.26E-02	2.30E-02	0.4456	64.05
1983000	116.6	203.3	2.12E-02	2.35E-02	0.5056	60.31
2590500	109.7	212.9	1.91E-02	2.44E-02	0.6128	54.18

$$k_1 = (2.84 \pm 0.12) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 678 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.68	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	199.3	244.1	2.77E-02	1.87E-02	0.0000	100.00
91800	167.3	212.7	2.67E-02	1.90E-02	0.0373	96.34
165000	166.4	216.4	2.61E-02	1.92E-02	0.0600	94.18
260700	156.5	210.6	2.52E-02	1.95E-02	0.0941	91.02
346800	185.0	253.0	2.48E-02	1.96E-02	0.1103	89.56

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
588300	149.1	216.3	2.34E-02	2.01E-02	0.1693	84.43
675300	145.4	219.1	2.25E-02	2.04E-02	0.2073	81.28
857100	180.0	305.8	2.00E-02	2.14E-02	0.3272	72.09
1214400	113.9	222.9	1.73E-02	2.24E-02	0.4686	62.59
1539300	102.2	229.6	1.51E-02	2.35E-02	0.6066	54.52
3700800	15.0	87.8	6.07E-03	2.88E-02	1.5186	21.90

$$k_1 = (4.13 \pm 0.08) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 465 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**[*S*]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[*P*]: *N*-Methylchinoxaliniumjodid **90**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.68	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	220.7	226.9	2.94E-02	1.53E-02	0.0000	100.00
81300	185.2	212.2	2.64E-02	1.61E-02	0.1084	89.73
159300	160.9	202.9	2.39E-02	1.68E-02	0.2042	81.53
255300	160.5	218.0	2.22E-02	1.74E-02	0.2785	75.69
351300	145.6	211.1	2.08E-02	1.79E-02	0.3438	70.91
600300	296.7	538.9	1.66E-02	1.95E-02	0.5691	56.60
687600	392.8	719.0	1.65E-02	1.95E-02	0.5769	56.17
859200	319.2	714.2	1.35E-02	2.09E-02	0.7776	45.95
1299900	80.9	231.1	1.06E-02	2.24E-02	1.0219	35.99

$$k_1 = (7.79 \pm 0.34) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 247 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**[*S*]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[*P*]: *N*-Methylchinoxaliniumjodid **90**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.68	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	245.3	250.0	3.06E-02	1.57E-02	0.0000	100.00
85500	191.0	234.0	2.55E-02	1.72E-02	0.1841	83.19
158700	159.4	220.4	2.26E-02	1.81E-02	0.3050	73.71

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
177600	100.5	144.5	2.17E-02	1.84E-02	0.3441	70.88
511800	124.5	277.6	1.40E-02	2.15E-02	0.7829	45.71
773400	66.3	220.3	9.39E-03	2.40E-02	1.1818	30.67
1214700	36.0	210.5	5.34E-03	2.66E-02	1.7470	17.43

$$k_1 = (1.41 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 136 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**

[*S*]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[*P*]: *N*-Methylchinoxaliniumjodid **90**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[ <b>26</b> ] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	205.2	199.7	3.35E-02	1.61E-02	0.0000	100.00
8100	211.7	216.3	3.19E-02	1.65E-02	0.0487	95.25
91800	217.9	215.4	3.30E-02	1.62E-02	0.0156	98.45
180300	218.2	232.0	3.07E-02	1.68E-02	0.0885	91.53
426000	194.8	230.0	2.76E-02	1.77E-02	0.1933	82.43
508200	181.3	219.7	2.69E-02	1.79E-02	0.2193	80.31
596700	169.7	207.9	2.66E-02	1.80E-02	0.2302	79.44
687300	160.5	203.9	2.57E-02	1.82E-02	0.2665	76.61
766500	149.5	192.6	2.53E-02	1.84E-02	0.2805	75.54
1031100	160.3	218.6	2.39E-02	1.88E-02	0.3374	71.36
1111200	146.0	207.8	2.29E-02	1.92E-02	0.3801	68.38
1213800	149.5	215.1	2.27E-02	1.92E-02	0.3910	67.64
1292700	155.1	223.9	2.26E-02	1.93E-02	0.3943	67.42
1379400	151.1	222.1	2.22E-02	1.94E-02	0.4124	66.21
1633800	127.5	208.0	2.00E-02	2.02E-02	0.5166	59.66
1978800	129.2	221.0	1.91E-02	2.06E-02	0.5640	56.89
2586900	102.8	210.0	1.60E-02	2.19E-02	0.7415	47.64

$$k_1 = (3.05 \pm 0.17) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 631 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	206.2	208.6	3.36E-02	1.71E-02	0.0000	100.00
87300	199.1	207.4	3.27E-02	1.74E-02	0.0293	97.12
180600	202.0	218.8	3.14E-02	1.77E-02	0.0683	93.40
265800	179.9	208.7	2.93E-02	1.83E-02	0.1369	87.20
510000	166.8	214.7	2.64E-02	1.91E-02	0.2409	78.59
594900	180.8	227.8	2.70E-02	1.90E-02	0.2195	80.29
775800	157.0	223.8	2.39E-02	2.00E-02	0.3429	70.97
1119300	132.3	250.2	1.80E-02	2.23E-02	0.6256	53.49
1444500	95.4	212.9	1.52E-02	2.35E-02	0.7912	45.33
3607500	48.7	207.6	7.98E-03	2.76E-02	1.4384	23.73

$$k_1 = (4.13 \pm 0.27) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 466 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	220.2	209.4	3.18E-02	1.47E-02	0.0000	100.00
78000	194.2	209.6	2.80E-02	1.57E-02	0.1266	88.11
157200	169.7	201.1	2.55E-02	1.64E-02	0.2201	80.25
252900	157.1	207.4	2.29E-02	1.72E-02	0.3281	72.03
348600	164.8	223.4	2.23E-02	1.74E-02	0.3545	70.15
596700	46.5	77.4	1.81E-02	1.89E-02	0.5598	57.13
685200	296.1	522.6	1.71E-02	1.93E-02	0.6184	53.88
856800	165.9	308.9	1.62E-02	1.96E-02	0.6719	51.07
1298400	78.6	211.7	1.12E-02	2.20E-02	1.0411	35.31

$$k_1 = (7.50 \pm 0.38) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 257 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
3.24	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	246.4	238.1	3.51E-02	1.67E-02	0.0000	100.00
82500	194.5	234.3	2.82E-02	1.85E-02	0.2204	80.22
157200	153.3	217.2	2.39E-02	1.99E-02	0.3827	68.20
178800	147.6	208.7	2.40E-02	1.99E-02	0.3807	68.34
512400	93.1	223.5	1.41E-02	2.39E-02	0.9100	40.25
763800	59.4	204.6	9.85E-03	2.63E-02	1.2710	28.05
1217400	90.6	486.4	6.32E-03	2.86E-02	1.7148	18.00

$$k_1 = (1.39 \pm 0.08) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 138 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

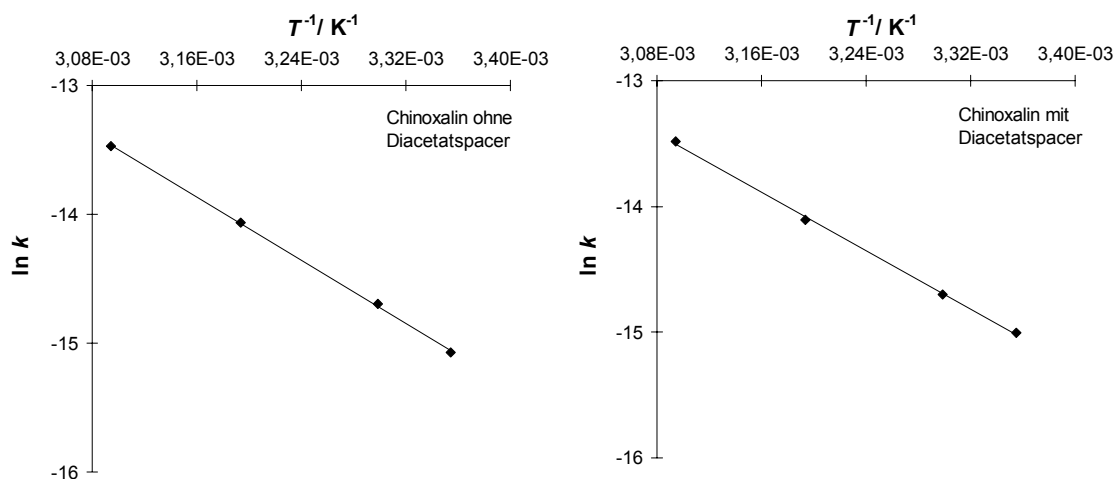


Abb. 5.10: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **20** / **15** in CDCl<sub>3</sub> mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

5.7.3.3 Menschutkin-Reaktion von Pyridin **16** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
2.8	141.94	0.70	0.029

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.8747	1	2.50E-02	1.53E-02	0.0000	0.00
1800	0.7790	1	2.23E-02	1.61E-02	0.1159	10.94
5400	0.6472	1	1.85E-02	1.74E-02	0.3012	26.01
10800	0.4788	1	1.37E-02	1.94E-02	0.6026	45.26
16200	0.3377	1	9.67E-03	2.14E-02	0.9517	61.39
21600	0.2510	1	7.18E-03	2.29E-02	1.2484	71.30
27000	0.1738	1	4.97E-03	2.44E-02	1.6160	80.13
32400	0.1277	1	3.66E-03	2.54E-02	1.9242	85.40
37800	0.0896	1	2.56E-03	2.63E-02	2.2785	89.76
43200	0.0665	1	1.90E-03	2.68E-02	2.5767	92.40
48600	0.0479	1	1.37E-03	2.73E-02	2.9048	94.52
54000	0.0396	1	1.13E-03	2.75E-02	3.0951	95.47

$$k_1 = (5.91 \pm 0.06) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 3.3 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
2.8	141.94	0.70	0.029

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.8789	1	2.52E-02	1.52E-02	0.0000	0.00
1800	0.7502	1	2.15E-02	1.64E-02	0.1583	14.64
5400	0.5558	1	1.59E-02	1.84E-02	0.4583	36.76
10800	0.3492	1	1.00E-02	2.12E-02	0.9230	60.27
16200	0.2115	1	6.05E-03	2.36E-02	1.4244	75.94
21600	0.1311	1	3.75E-03	2.53E-02	1.9027	85.08
27000	0.0803	1	2.30E-03	2.65E-02	2.3929	90.86
32400	0.0586	1	1.68E-03	2.70E-02	2.7079	93.33
37800	0.0367	1	1.05E-03	2.76E-02	3.1759	95.82

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
41400	0.0228	1	6.53E-04	2.80E-02	3.6519	97.41
46800	0.0153	1	4.38E-04	2.82E-02	4.0508	98.26
50400	0.0106	1	3.03E-04	2.83E-02	4.4178	98.79

$$k_1 = (8.68 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2.2 \text{ h}$$

[S]: Methyliodid **15**

[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyridiniumiodid **85**

$m_{\text{S}} / \text{mg}$	$M_{\text{S}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
2.8	141.94	0.70	0.029

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	1.0014	1	2.87E-02	1.43E-02	0.0000	0.00
1800	0.5693	1	1.63E-02	1.82E-02	0.5647	43.15
5400	0.3213	1	9.20E-03	2.17E-02	1.1368	67.91
10800	0.1096	1	3.14E-03	2.58E-02	2.2123	89.06
16200	0.0373	1	1.07E-03	2.76E-02	3.2902	96.28
21600	0.012	1	3.43E-04	2.83E-02	4.4242	98.80
27000	0.0054	1	1.55E-04	2.85E-02	5.2228	99.46

$$k_1 = (1.94 \pm 0.07) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1.0 \text{ h}$$



[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
2.8	141.94	0.70	0.029

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.845	1	2.42E-02	1.55E-02	0.0000	0.00
600	0.6779	1	1.94E-02	1.71E-02	0.2203	19.78
1200	0.5219	1	1.49E-02	1.88E-02	0.4819	38.24
1800	0.4259	1	1.22E-02	2.01E-02	0.6851	49.60
5400	0.0825	1	2.36E-03	2.64E-02	2.3265	90.24
10800	0.0057	1	1.63E-04	2.85E-02	4.9989	99.33

$$k_1 = (4.65 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 0.4 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.43	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.0443	1	3.61E-02	1.69E-02	0.0000	0.00
5400	0.9581	1	3.31E-02	1.76E-02	0.0861	8.25
10800	0.7426	1	2.56E-02	1.98E-02	0.3409	28.89
16200	0.5836	1	2.01E-02	2.18E-02	0.5819	44.12
21600	0.4512	1	1.56E-02	2.38E-02	0.8392	56.79
27000	0.371	1	1.28E-02	2.52E-02	1.0349	64.47
32400	0.2598	1	8.97E-03	2.74E-02	1.3912	75.12
37800	0.2142	1	7.39E-03	2.84E-02	1.5842	79.49
43200	0.1591	1	5.49E-03	2.98E-02	1.8816	84.76
48600	0.1268	1	4.38E-03	3.06E-02	2.1085	87.86
54000	0.1011	1	3.49E-03	3.14E-02	2.3350	90.32
61200	0.0734	1	2.53E-03	3.22E-02	2.6552	92.97

$$k_1 = (4.53 \pm 0.08) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 4.3 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.43	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.048	1	3.62E-02	1.69E-02	0.0000	0.00
1800	0.897	1	3.10E-02	1.82E-02	0.1556	14.41
5400	0.6626	1	2.29E-02	2.08E-02	0.4585	36.77
10800	0.4209	1	1.45E-02	2.43E-02	0.9122	59.84
16200	0.285	1	9.84E-03	2.69E-02	1.3021	72.81
21600	0.1803	1	6.22E-03	2.92E-02	1.7600	82.80
27000	0.1166	1	4.03E-03	3.09E-02	2.1959	88.87
32400	0.0886	1	3.06E-03	3.17E-02	2.4705	91.55
37800	0.0666	1	2.30E-03	3.24E-02	2.7559	93.65
41400	0.0473	1	1.63E-03	3.30E-02	3.0981	95.49
46800	0.0383	1	1.32E-03	3.32E-02	3.3092	96.35
50400	0.0303	1	1.05E-03	3.35E-02	3.5435	97.11

$$k_1 = (7.06 \pm 0.12) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2.7 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.43	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	1.048	1	3.62E-02	1.69E-02	0.0000	0.00
1800	0.897	1	3.10E-02	1.82E-02	0.1556	14.41
5400	0.6626	1	2.29E-02	2.08E-02	0.4585	27.21
10800	0.4209	1	1.45E-02	2.43E-02	0.9122	60.25
16200	0.285	1	9.84E-03	2.69E-02	1.3021	72.12
21600	0.1803	1	6.22E-03	2.92E-02	1.7600	82.19
27000	0.1166	1	4.03E-03	3.09E-02	2.1959	89.73
32400	0.0886	1	3.06E-03	3.17E-02	2.4705	91.65

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
37800	0.0666	1	2.30E-03	3.24E-02	2.7559	93.76
41400	0.0473	1	1.63E-03	3.30E-02	3.0981	95.49
46800	0.0383	1	1.32E-03	3.32E-02	3.3092	96.35
50400	0.0303	1	1.05E-03	3.35E-02	3.5435	97.11

$$k_1 = (1.64 \pm 0.06) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1.2 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: *N*-Methylpyridiniumjodid **85**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_{\text{S}} / \text{mg}$	$M_{\text{S}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
3.43	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.9386	1	3.24E-02	1.78E-02	0.0000	0.00
600	0.7363	1	2.54E-02	1.99E-02	0.2428	21.55
1200	0.5743	1	1.98E-02	2.19E-02	0.4912	38.81
1800	0.4694	1	1.62E-02	2.35E-02	0.6929	49.99
2700	0.3455	1	1.19E-02	2.57E-02	0.9994	63.19
3600	0.2249	1	7.76E-03	2.82E-02	1.4287	76.04
5400	0.1432	1	4.94E-03	3.02E-02	1.8801	84.74
7200	0.0930	1	3.21E-03	3.16E-02	2.3118	90.09
9000	0.0444	1	1.53E-03	3.31E-02	3.0511	95.27
10800	0.0220	1	7.59E-04	3.38E-02	3.7533	97.66
12600	0.0090	1	3.11E-04	3.42E-02	4.6472	99.04

$$k_1 = (3.49 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 0.6 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

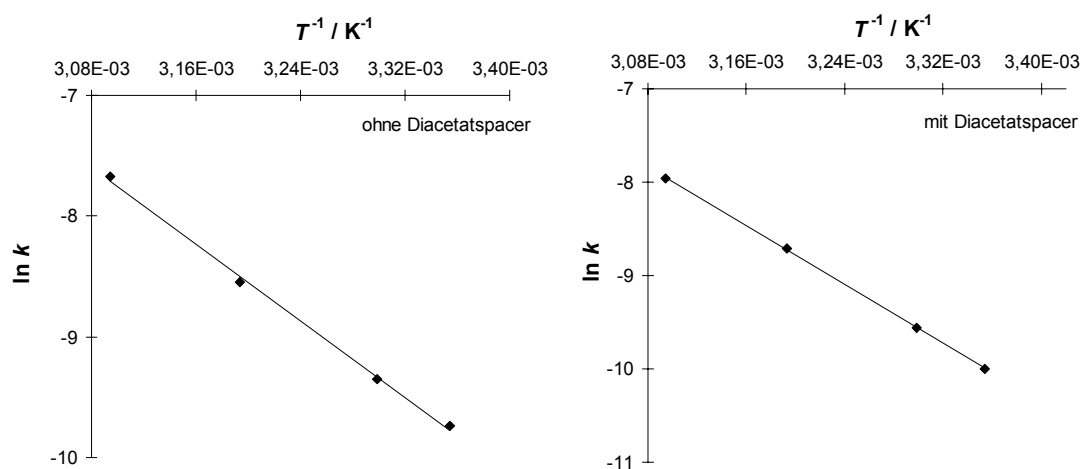


Abb. 5.11: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **16** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

5.7.3.4 Menschutkin-Reaktion von Pyrazin **17** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.7	141.94	0.70	0.035

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	199.2	242.4	3.04E-02	2.03E-02	0.0000	0.00
345900	272.4	378.1	2.67E-02	2.15E-02	0.1316	12.33
420900	204.8	274.9	2.76E-02	2.12E-02	0.0981	9.34
499800	249.7	354.6	2.61E-02	2.17E-02	0.1545	14.31
523200	210.8	302.5	2.58E-02	2.18E-02	0.1649	15.20
606000	204.1	288.2	2.62E-02	2.17E-02	0.1488	13.82
688200	209.8	297.1	2.62E-02	2.17E-02	0.1516	14.07
933600	137.9	215.8	2.37E-02	2.26E-02	0.2515	22.24
1009500	131.0	208.7	2.32E-02	2.28E-02	0.2694	23.62
1113300	132.5	219.3	2.24E-02	2.31E-02	0.3076	26.48
1203300	123.5	208.1	2.20E-02	2.32E-02	0.3255	27.78
1282800	122.3	205.2	2.21E-02	2.32E-02	0.3212	27.47
1547100	120.1	213.9	2.08E-02	2.37E-02	0.3809	31.68
1629600	121.3	223.2	2.01E-02	2.40E-02	0.4135	33.87
1728600	115.6	212.7	2.01E-02	2.40E-02	0.4135	33.86
1811700	116.5	223.9	1.93E-02	2.44E-02	0.4570	36.68
2070000	111.6	218.2	1.89E-02	2.45E-02	0.4742	37.76
2325300	96.0	203.1	1.75E-02	2.52E-02	0.5531	42.48
2672400	129.9	308.6	1.56E-02	2.61E-02	0.6690	48.78
3281100	95.8	247.1	1.44E-02	2.67E-02	0.7513	52.82

$$k_1 = (2.29 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 842 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.4	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	2.333	2.706	2.57E-02	1.60E-02	0.0000	0.00
92700	156.0	201.0	2.31E-02	1.68E-02	0.1051	9.98
165900	161.1	223.1	2.15E-02	1.73E-02	0.1773	16.25
261600	221.5	319.5	2.06E-02	1.76E-02	0.2180	19.59
347100	196.6	279.2	2.10E-02	1.75E-02	0.2024	18.33
591000	133.2	208.1	1.91E-02	1.81E-02	0.2979	25.76
676500	295.2	473.4	1.86E-02	1.83E-02	0.3240	27.67
857400	141.2	235.1	1.79E-02	1.86E-02	0.3615	30.34
1215000	108.2	242.2	1.74E-02	1.88E-02	0.3913	32.38
1544100	86.3	229.2	1.41E-02	2.02E-02	0.6023	45.24
3708300	91.6	384.4	6.68E-03	2.43E-02	1.3455	73.96

$$k_1 = (3.84 \pm 0.14) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 569 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.4	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	249.4	264.7	0.02489253	1.36E-02	0.0000	0.00
81900	297.1	347.3	0.02260083	1.42E-02	0.0966	9.21
159600	170.7	207.1	0.02177609	1.45E-02	0.1338	12.52
255300	154.1	210.0	0.01938696	1.52E-02	0.2500	22.12
350700	141.6	214.4	0.01744877	1.59E-02	0.3553	29.90
598800	113.0	223.0	0.01338752	1.75E-02	0.6202	46.22
688200	209.0	420.6	0.01312815	1.76E-02	0.6398	47.26
857400	201.3	486.7	0.0109272	1.87E-02	0.8233	56.10
1297800	103.2	347.6	0.0078438	2.04E-02	1.1548	68.49

$$k_1 = (9.05 \pm 0.27) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 213 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.034

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	219.9	220.0	2.85E-02	1.43E-02	0.0000	0.00
81900	152.7	222.6	1.96E-02	1.69E-02	0.3764	31.37
156300	135.2	251.3	1.54E-02	1.86E-02	0.6194	46.18
177600	137.5	230.6	1.70E-02	1.79E-02	0.5166	40.35
512400	55.1	262.0	6.00E-03	2.36E-02	1.5587	78.96
764400	26.4	258.2	2.92E-03	2.59E-02	2.2799	89.77

$$k_1 = (2.89 \pm 0.09) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 66 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	351.8	347.8	3.30E-02	1.62E-02	0.0000	0.00
345900	228.4	242.7	3.07E-02	1.68E-02	0.0722	6.96
420900	250.8	263.4	3.10E-02	1.67E-02	0.0605	5.87
498000	263.8	280.4	3.07E-02	1.68E-02	0.0725	6.99
521000	230.3	249.9	3.01E-02	1.70E-02	0.0931	8.89
597600	235.6	263.3	2.92E-02	1.72E-02	0.1226	11.54
688200	236.7	289.7	2.66E-02	1.79E-02	0.2135	19.22
934200	166.2	230.8	2.35E-02	1.90E-02	0.3398	28.81
1010100	167.2	235.8	2.31E-02	1.91E-02	0.3552	29.90
1110300	145.7	213.1	2.23E-02	1.94E-02	0.3916	32.41
1203000	82.9	122.4	2.21E-02	1.94E-02	0.4011	33.04
1284600	138.4	209.1	2.16E-02	1.96E-02	0.4241	34.56
1550100	140.5	233.5	1.96E-02	2.04E-02	0.5194	40.51
1632300	126.8	220.2	1.88E-02	2.07E-02	0.5634	43.07
1731600	126.9	220.9	1.87E-02	2.07E-02	0.5657	43.21
1824600	131.2	228.5	1.87E-02	2.07E-02	0.5662	43.23

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
1910700	127.5	226.3	1.84E-02	2.09E-02	0.5852	44.30
2167500	107.5	205.5	1.71E-02	2.14E-02	0.6594	48.28
2513700	114.1	244.5	1.52E-02	2.22E-02	0.7736	53.86
3121800	90.7	261.1	1.13E-02	2.42E-02	1.0688	65.66

$$k_1 = (3.44 \pm 0.11) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 559 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**

[*S*]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[*P*]: *N*-Methylpyraziniumjodid **92**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[ <b>26</b> ] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	265.1	269.1	3.21E-02	1.62E-02	0.0000	0.00
91500	170.1	188.5	2.94E-02	1.55E-02	0.0877	8.40
164700	193.6	225.4	2.80E-02	1.51E-02	0.1371	12.81
260700	178.5	226.6	2.57E-02	1.44E-02	0.2236	20.04
346200	173.5	252.6	2.24E-02	1.33E-02	0.3607	30.28
590100	133.7	222.5	1.96E-02	1.22E-02	0.4944	39.00
674100	169.6	273.3	2.02E-02	1.25E-02	0.4620	37.00
855000	104.6	217.3	1.57E-02	1.06E-02	0.7160	51.13
1213500	92.7	203.0	1.49E-02	1.02E-02	0.7689	53.65
1538100	75.0	212.5	1.15E-02	8.51E-03	1.0265	64.17
3702000	50.7	407.7	4.06E-03	3.61E-03	2.0696	87.38

$$k_1 = (5.50 \pm 0.24) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 350 \text{ h}$$



[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	216.6	197.5	3.31E-02	1.58E-02	0.0000	0.00
79500	195.0	206.7	2.85E-02	1.47E-02	0.1506	13.98
158100	221.9	225.3	2.97E-02	1.50E-02	0.1075	10.19
253200	148.7	201.6	2.23E-02	1.28E-02	0.3967	32.74
349200	140.9	226.3	1.88E-02	1.16E-02	0.5661	43.23
598200	85.1	197.5	1.30E-02	9.09E-03	0.9342	60.71
686700	355.9	863.4	1.24E-02	8.81E-03	0.9785	62.41
855600	150.3	492.4	9.22E-03	7.06E-03	1.2790	72.17
1294500	42.3	217.4	5.87E-03	4.92E-03	1.7293	82.26

$$k_1 = (1.39 \pm 0.07) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 139 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	244.6	224.0	3.30E-02	1.58E-02	0.0000	0.00
81300	241.6	312.1	2.34E-02	1.32E-02	0.3440	29.11
154800	118.6	204.8	1.75E-02	1.11E-02	0.6343	46.97
177600	130.2	213.3	1.84E-02	1.14E-02	0.5816	44.10
510900	48.6	207.7	7.07E-03	5.73E-03	1.5404	78.57
762900	50	370.5	4.07E-03	3.59E-03	2.0908	87.64

$$k_1 = (2.68 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 72 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

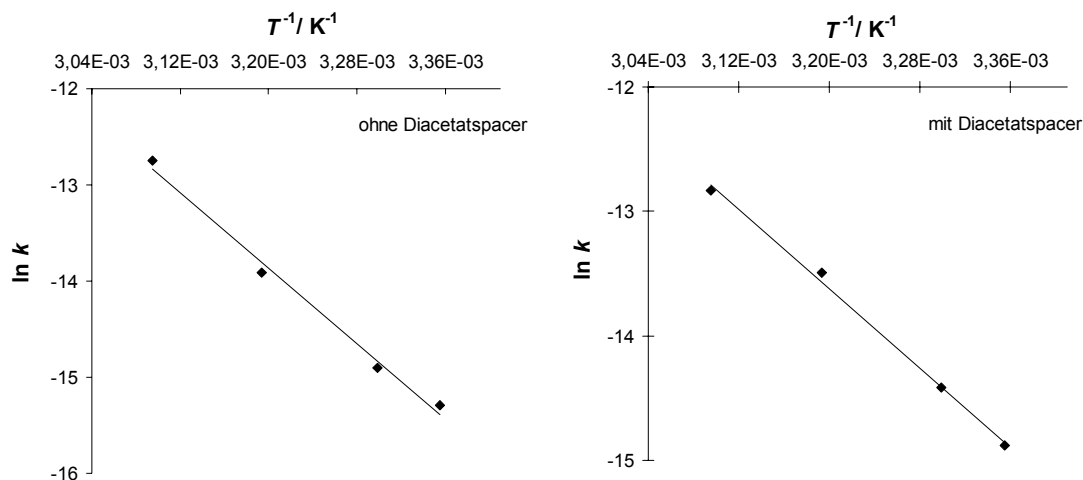


Abb. 5.12: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **17** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

#### 5.7.3.5 Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyridin **23** mit Methyljodid **15**

$[S]$ : Methyljodid **15**       $[S]_1$ : 2-Cyanpyridin **23** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$       Temperatur: 30°C       $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.4	141.94	0.70	0.034

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	193.5	215.7	3.05E-02	1.79E-02	0.0000	0.00
89100	189.8	211.7	3.05E-02	1.79E-02	0.0006	0.06
183900	182.7	207.7	2.99E-02	1.81E-02	0.0196	0.33
270000	199.9	227.4	2.99E-02	1.81E-02	0.0203	1.75
513600	185.8	213.4	2.96E-02	1.82E-02	0.0299	2.94
598800	183.9	210.7	2.97E-02	1.82E-02	0.0274	2.71
778500	169.8	200.5	2.88E-02	1.84E-02	0.0576	3.37
1127400	186.4	221.1	2.87E-02	1.85E-02	0.0621	6.02
1452900	168.2	205.1	2.79E-02	1.87E-02	0.0897	8.58
3613200	202.2	296.1	2.32E-02	2.02E-02	0.2728	20.11

$$k_1 = (0.65 \pm 0.01) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2985 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.034

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	185.7	204.7	2.74E-02	1.58E-02	0.0000	0.00
78300	305.3	354.1	2.60E-02	1.62E-02	0.0509	4.96
157200	186.2	216.7	2.59E-02	1.62E-02	0.0543	5.28
253200	166.2	201.6	2.49E-02	1.65E-02	0.0957	9.12
347700	174.9	210.7	2.51E-02	1.65E-02	0.0888	8.50
596400	177.7	218.9	2.45E-02	1.67E-02	0.1111	10.52
684900	1062.7	1321.4	2.43E-02	1.67E-02	0.1205	11.35
856500	191.5	237.7	2.43E-02	1.67E-02	0.1187	11.19
1298400	155.4	201.8	2.33E-02	1.71E-02	0.1639	15.11

$$k_1 = (1.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1605 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 50°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.034

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	204.6	243.5	2.65E-02	1.71E-02	0.0000	0.00
83100	172.2	228.3	2.37E-02	1.79E-02	0.1112	3.52
156900	167.6	210.8	2.49E-02	1.75E-02	0.0609	5.91
507600	158.1	209.4	2.37E-02	1.79E-02	0.1096	10.38
760200	205.7	288.5	2.23E-02	1.84E-02	0.1697	15.61
3438600	146.1	270.8	1.70E-02	2.04E-02	0.4451	35.92

$$k_1 = (1.63 \pm 0.08) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1179 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 30°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	209.0	208.1	3.17E-02	1.57E-02	0.0000	0.00
87300	196.8	205.1	3.03E-02	1.61E-02	0.0456	4.46
182700	194.2	212.1	2.89E-02	1.65E-02	0.0925	8.83
268500	494.2	539.1	2.89E-02	1.65E-02	0.0913	8.72
512700	201.6	212.3	3.00E-02	1.62E-02	0.0560	5.45
597600	180.9	202.2	2.82E-02	1.67E-02	0.1156	10.92
776400	384.8	443.3	2.74E-02	1.69E-02	0.1458	13.57
1122400	186.4	221.0	2.66E-02	1.71E-02	0.1746	16.02
1445400	166.4	206.5	2.54E-02	1.75E-02	0.2202	19.77
3607800	190.6	299.0	2.01E-02	1.93E-02	0.4546	36.53

$$k_1 = (1.17 \pm 0.08) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1639 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	633	598.6	3.33E-02	1.53E-02	0.0000	0.00
76800	274.4	261.7	3.30E-02	1.54E-02	0.0085	0.85
157800	205.6	203.6	3.18E-02	1.56E-02	0.0461	4.51
251100	206.9	204.2	3.19E-02	1.56E-02	0.0427	4.18
345900	201.6	202.6	3.13E-02	1.58E-02	0.0608	5.90
593700	195.4	203.8	3.02E-02	1.61E-02	0.0980	9.33
683400	965.9	1040.1	2.92E-02	1.63E-02	0.1299	12.18
854700	186.7	200.1	2.93E-02	1.63E-02	0.1252	11.77
1293000	181.9	207.9	2.75E-02	1.68E-02	0.1895	17.26

$$k_1 = (1.46 \pm 0.10) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1321 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
3.4	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	214.9	231.2	2.92E-02	1.63E-02	0.0000	0.00
82800	219.0	242.3	2.84E-02	1.65E-02	0.0280	2.76
155700	222.3	249.2	2.81E-02	1.66E-02	0.0411	4.03
511500	181.3	206.0	2.77E-02	1.67E-02	0.0546	5.31
774000	172.5	207.3	2.62E-02	1.72E-02	0.1107	10.48
3452400	86.0	204.1	1.33E-02	2.21E-02	0.7912	54.67

$$k_1 = (2.31 \pm 0.13) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 835 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

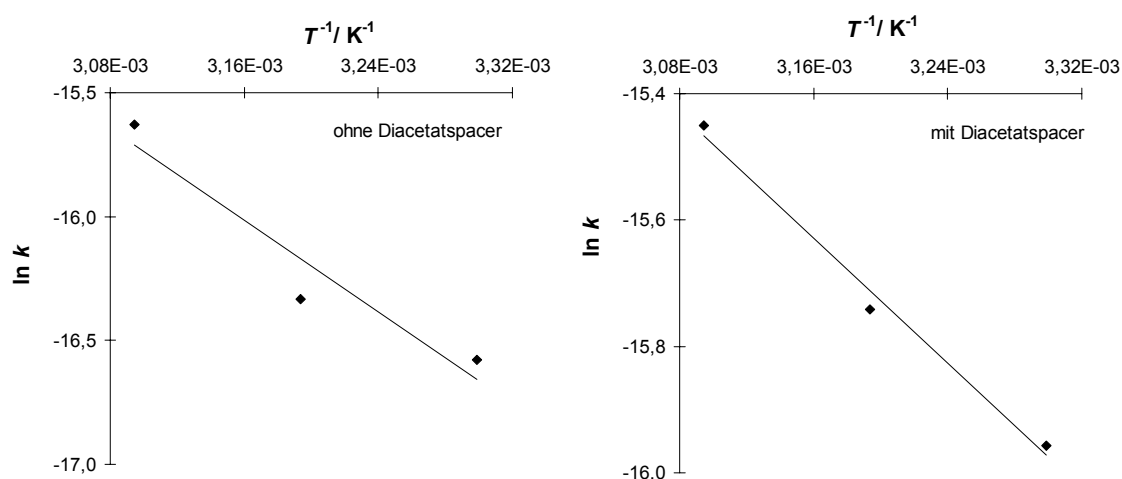


Abb. 5.13: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **23** / **15** in CDCl<sub>3</sub> mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

5.7.3.6 Menschutkin-Reaktion von 3-Cyanpyridin **22** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 30°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	195.8	217.4	2.84E-02	1.66E-02	0.0000	0.00
89100	198.2	225.4	2.77E-02	1.68E-02	0.0240	2.37
183900	179.3	211.1	2.68E-02	1.71E-02	0.0586	5.69
270000	174.6	202.9	2.72E-02	1.70E-02	0.0456	4.45
513600	153.2	218.4	2.21E-02	1.85E-02	0.2499	19.06
598800	169.2	216.9	2.46E-02	1.77E-02	0.1437	13.39
778500	145.6	206.2	2.23E-02	1.85E-02	0.2433	21.60
1127400	135.5	208.0	2.06E-02	1.91E-02	0.3239	27.67
1452900	128.3	207.9	1.95E-02	1.95E-02	0.3780	31.48
3613200	100.1	297.8	1.06E-02	2.36E-02	0.9856	62.68

$$k_1 = (2.71 \pm 0.10) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 710 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	320.7	355.9	2.83E-02	1.49E-02	0.0000	0.00
79500	352.7	425.5	2.61E-02	1.43E-02	0.0835	8.01
159000	179.7	216.0	2.62E-02	1.43E-02	0.0798	7.67
254100	182.7	227.9	2.52E-02	1.40E-02	0.1169	11.03
349500	163.6	216.8	2.37E-02	1.35E-02	0.1774	16.26
597000	167.9	251.1	2.10E-02	1.26E-02	0.2983	25.80
686100	865.5	1383.6	1.97E-02	1.21E-02	0.3650	30.58
858000	137.5	247.0	1.75E-02	1.12E-02	0.4816	38.22
1296600	257.6	619.8	1.31E-02	9.23E-03	0.7738	53.88

$$k_1 = (5.79 \pm 0.24) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 332 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 50°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	293.6	348.5	2.65E-02	1.71E-02	0.0000	0.00
82200	155.5	217.8	2.25E-02	1.84E-02	0.1655	15.25
157200	273.3	491.1	1.75E-02	2.02E-02	0.4147	33.94
176400	139.7	217.5	2.02E-02	1.92E-02	0.2713	23.76
512100	78.1	218.5	1.12E-02	2.32E-02	0.8574	57.57
760500	62.9	223.0	8.87E-03	2.45E-02	1.0942	66.52

$$k_1 = (1.42 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 135 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 30°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridinium Iodid **73**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	230.3	212.2	3.42E-02	1.51E-02	0.0000	0.00
89400	203.3	196.11	3.27E-02	1.55E-02	0.0458	4.48
183300	199.2	203.1	3.09E-02	1.59E-02	0.1012	9.63
269400	488.1	496.5	3.10E-02	1.59E-02	0.0989	9.42
513000	318	348.3	2.88E-02	1.65E-02	0.1729	15.87
598800	185.4	206.9	2.83E-02	1.66E-02	0.1916	17.43
777300	361.3	451.4	2.53E-02	1.75E-02	0.3045	26.25
1133700	165.3	208	2.51E-02	1.76E-02	0.3116	26.77
1456900	135.6	192.4	2.22E-02	1.85E-02	0.4317	35.06
3619500	133	371.4	1.13E-02	2.32E-02	1.1088	67.00

$$k_1 = (2.98 \pm 0.09) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 646 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	300.4	282.6	0.03343297	1.52E-02	0.0000	0.00
78000	242.0	249.5	0.03050647	1.60E-02	0.0916	8.75
157500	195.4	212.0	0.02898918	1.64E-02	0.1426	13.29
253200	193.7	216.9	0.02808777	1.66E-02	0.1742	15.99
350100	163.4	193.8	0.02651829	1.71E-02	0.2317	20.68
595500	136.8	184.8	0.02328259	1.81E-02	0.3618	30.36
684000	281.6	409.4	0.02163376	1.86E-02	0.4353	35.29
856500	107.9	200.9	0.0168923	2.05E-02	0.6827	49.47
1294200	106.1	255.1	0.01308134	2.22E-02	0.9384	60.87

$$k_1 = (7.14 \pm 0.39) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 270 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 3-Cyanpyridin **22** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 50°C      [P]: N-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	213.1	218.9	3.06E-02	1.59E-02	0.0000	0.00
82500	144.8	194.7	2.34E-02	1.80E-02	0.2693	23.61
158100	157.7	234.1	2.12E-02	1.88E-02	0.3682	30.80
176100	155.9	219.9	2.23E-02	1.84E-02	0.3171	27.17
509700	119.5	293.9	1.28E-02	2.24E-02	0.8731	58.23
753000	165.8	531.9	9.80E-03	2.40E-02	1.1388	67.98
1205400	42.6	287.4	4.66E-03	2.74E-02	1.8822	84.77

$$k_1 = (1.48 \pm 0.06) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 130 \text{ h}$$



In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

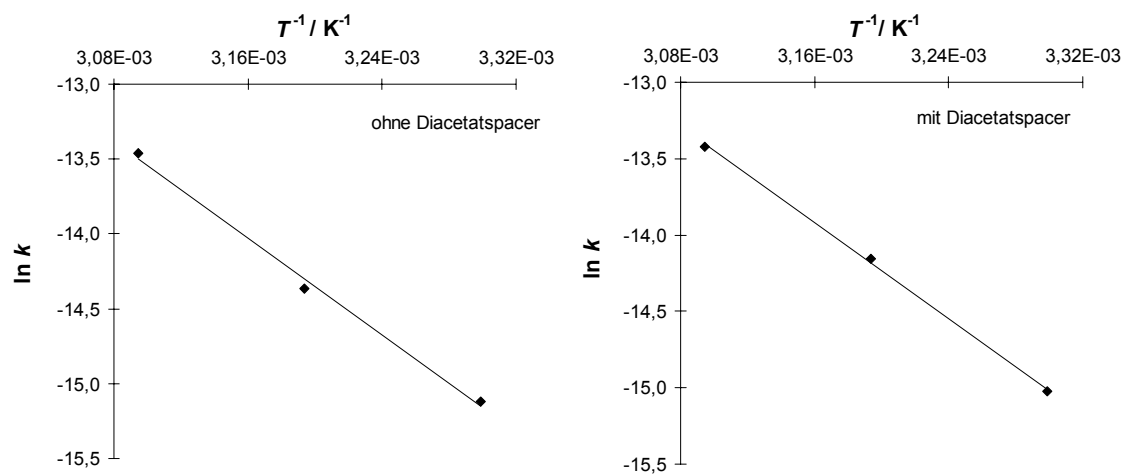


Abb. 5.14: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **22** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

5.7.3.7 Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin **21** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 25°C    [P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	213.3	208.1	3.31E-02	1.60E-02	0.0000	0.00
338100	220.2	241.6	2.94E-02	1.69E-02	0.1174	11.08
419700	279.7	321.8	2.81E-02	1.73E-02	0.1649	15.20
435900	207.5	239.9	2.79E-02	1.73E-02	0.1698	15.61
519300	210.0	250.2	2.71E-02	1.76E-02	0.1998	18.11
606600	206.1	260.0	2.56E-02	1.80E-02	0.2570	22.66
851100	155.3	211.6	2.37E-02	1.86E-02	0.3340	28.40
931800	142.0	205.5	2.23E-02	1.91E-02	0.3943	32.58
1034100	147.1	213.3	2.23E-02	1.91E-02	0.3963	32.72
1124700	141.6	214.1	2.14E-02	1.94E-02	0.4381	35.48
1203600	131.3	203.8	2.08E-02	1.96E-02	0.4643	37.14
1469100	124.6	213.4	1.89E-02	2.04E-02	0.5627	43.04
1548600	120.3	209.7	1.85E-02	2.05E-02	0.5804	44.03
1648500	150.1	262.9	1.84E-02	2.06E-02	0.5852	44.30
1730100	108.9	206.3	1.71E-02	2.11E-02	0.6636	48.50
1815000	113.4	213.2	1.72E-02	2.11E-02	0.6560	48.11
2070600	96.0	202.9	1.53E-02	2.19E-02	0.7730	53.84
2414700	86.7	206.5	1.36E-02	2.28E-02	0.8925	59.04
3023400	82.1	240.2	1.10E-02	2.41E-02	1.0982	66.65

$$k_1 = (3.61 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 532 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 30°C    [P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	202.2	246.7	2.34E-02	1.57E-02	0.0000	0.00
92100	151.4	207.2	2.08E-02	1.65E-02	0.1148	10.85
165300	140.7	204.3	1.97E-02	1.69E-02	0.1740	15.97
256800	138.9	215.4	1.84E-02	1.73E-02	0.2398	21.32

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
342300	150.7	246.1	1.75E-02	1.77E-02	0.2915	25.29
587100	122.9	241.0	1.46E-02	1.89E-02	0.4745	37.78
671400	92.4	200.9	1.31E-02	1.95E-02	0.5778	43.88
852900	79.5	205.3	1.10E-02	2.06E-02	0.7498	52.75
1199700	61.9	210.9	8.37E-03	2.21E-02	1.0269	64.19
1524600	46.0	204.8	6.41E-03	2.33E-02	1.2945	72.60
3688500	17.5	318.6	1.57E-03	2.70E-02	2.7028	93.30

$$k_1 = (7.34 \pm 0.18) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 262 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**[*S*]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[*P*]: *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	186.4	195.6	2.72E-02	1.46E-02	0.0000	0.00
80700	176.8	218.1	2.31E-02	1.58E-02	0.1618	14.94
159000	155.0	227.5	1.94E-02	1.70E-02	0.3355	28.51
255300	117.9	214.8	1.57E-02	1.84E-02	0.5517	42.40
351900	109.3	223.8	1.39E-02	1.92E-02	0.6685	48.75
600000	259.9	731.8	1.01E-02	2.11E-02	0.9870	62.73
688500	359.8	1216.8	8.44E-03	2.20E-02	1.1703	68.97
860400	66.3	292.0	6.48E-03	2.33E-02	1.4344	76.17
1298100	50.7	452.4	3.20E-03	2.57E-02	2.1405	88.24

$$k_1 = (1.61 \pm 0.04) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 120 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**[*S*]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[*P*]: *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	253.0	282.0	2.56E-02	1.50E-02	0.0000	0.00
81600	143.8	206.1	1.99E-02	1.68E-02	0.2514	22.23

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
155400	167.1	297.7	1.60E-02	1.83E-02	0.4690	37.44
177000	140.0	253.5	1.58E-02	1.84E-02	0.4852	38.44
508500	102.3	446.7	6.53E-03	2.32E-02	1.3655	74.47
748200	79.7	625.7	3.63E-03	2.53E-02	1.9521	85.80

$$k_1 = (2.59 \pm 0.04) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 74 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_{\text{S}} / \text{mg}$	$M_{\text{S}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / \text{M}$
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	310.5	224.6	4.51E-02	1.37E-02	0.0000	0.00
22800	320.2	242.8	4.30E-02	1.41E-02	0.0472	4.61
266700	301.9	244.8	4.02E-02	1.46E-02	0.1142	10.79
347700	283.1	232.1	3.98E-02	1.47E-02	0.1252	11.77
450000	251.2	206.6	3.96E-02	1.47E-02	0.1284	12.05
540600	242.3	208.9	3.78E-02	1.51E-02	0.1755	16.10
619800	219.5	199.6	3.59E-02	1.55E-02	0.2288	20.45
877500	205.2	200.9	3.33E-02	1.61E-02	0.3027	26.12
955800	208.3	207.7	3.27E-02	1.63E-02	0.3210	27.46
1054800	194.9	205.1	3.10E-02	1.67E-02	0.3749	31.26
1134900	200.2	214.9	3.04E-02	1.69E-02	0.3947	32.61
1219800	455.7	488.3	3.04E-02	1.69E-02	0.3930	32.49
1476000	173.7	207.1	2.74E-02	1.77E-02	0.4997	39.33
1820400	155.9	202.9	2.51E-02	1.84E-02	0.5874	44.42
2429100	113.2	195.9	1.88E-02	2.07E-02	0.8723	58.20

$$k_1 = (3.39 \pm 0.09) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 567 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 30°C                      [P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	244.6	208.6	3.99E-02	1.57E-02	0.0000	0.00
91800	187.2	207.4	3.07E-02	1.79E-02	0.2617	23.02
164400	195.0	218.8	3.03E-02	1.80E-02	0.2744	23.99
260400	172.7	208.7	2.82E-02	1.86E-02	0.3485	29.43
345900	173.5	214.7	2.75E-02	1.88E-02	0.3723	31.08
585600	143.3	227.8	2.14E-02	2.09E-02	0.6227	46.35
670500	124.5	223.8	1.89E-02	2.19E-02	0.7457	52.56
850200	125.4	250.2	1.70E-02	2.27E-02	0.8500	57.26
1208700	92.1	212.9	1.47E-02	2.37E-02	0.9972	63.11
1529100	78.9	207.6	1.29E-02	2.46E-02	1.1266	67.59
3694500	25.1	208.6	4.09E-03	3.04E-02	2.2768	89.74

$$k_1 = (5.81 \pm 0.03) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 331 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 40°C                      [P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	200.7	183.6	3.30E-02	1.44E-02	0.0000	0.00
78300	193.2	208.2	2.80E-02	1.57E-02	0.1638	15.11
157200	216.0	281.6	2.32E-02	1.71E-02	0.3543	29.83
253200	138.7	212.2	1.97E-02	1.83E-02	0.5143	40.21
347700	118.4	217.2	1.65E-02	1.95E-02	0.6958	50.13
596400	75.5	208.0	1.10E-02	2.22E-02	1.1025	66.79
684900	227.9	647.6	1.06E-02	2.23E-02	1.1334	67.81
856500	190.0	693.4	8.27E-03	2.37E-02	1.3836	74.93
1298400	47.4	219.5	6.52E-03	2.48E-02	1.6218	80.25

$$k_1 = (1.60 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 120 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 50°C                      [P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.035	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	222.7	219.1	3.45E-02	1.68E-02	0.0000	0.00
83400	75.7	100.1	2.57E-02	1.93E-02	0.2957	25.60
156300	133.9	228.1	1.99E-02	2.14E-02	0.5490	42.25
168780	161.4	304.2	1.80E-02	2.22E-02	0.6501	47.80
502680	50.3	205.4	8.31E-03	2.72E-02	1.4233	75.91
747480	37.2	343.1	3.68E-03	3.06E-02	2.2380	89.33

$$k_I = (2.77 \pm 0.01) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 67 \text{ h}$$

#### 5.7.3.8 Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin **18** mit Methyljodid **15**

[S]: Methyljodid **15**                      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyrazin **18** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>                      Temperatur: 25°C                      [P]: N-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.034

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	202.9	202.4	3.41E-02	1.70E-02	0.0000	0.00
21300	201.9	202.6	3.39E-02	1.70E-02	0.0059	0.59
268800	357.9	360.4	3.38E-02	1.71E-02	0.0094	0.94
344400	197.2	197.8	3.39E-02	1.70E-02	0.0055	0.55
445200	202.5	203.1	3.39E-02	1.70E-02	0.0054	0.54
536100	258.8	262.9	3.35E-02	1.71E-02	0.0182	1.80
615300	210.9	213.0	3.37E-02	1.71E-02	0.0124	1.23
880800	209.7	213.0	3.35E-02	1.71E-02	0.0181	1.79
959700	198.9	203.6	3.32E-02	1.72E-02	0.0258	2.55
1059000	205.8	210.5	3.33E-02	1.72E-02	0.0250	2.47
1138500	211.2	216.4	3.32E-02	1.72E-02	0.0268	2.64

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
1223400	184.7	190.6	3.30E-02	1.73E-02	0.0339	3.33
1475600	194.8	201.4	3.29E-02	1.73E-02	0.0358	3.52
1822500	195.6	204.7	3.25E-02	1.74E-02	0.0479	4.68
2430900	206.8	221.8	3.17E-02	1.76E-02	0.0725	6.99

$$k_1 = (2.48 \pm 0.18) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 7763 \text{ h}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**       $[S]_1$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$       Temperatur:  $30^\circ\text{C}$        $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$
3.4	141.94	0.70	0.034

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	230.1	263.2	2.85E-02	1.74E-02	0.0000	0.00
91200	190.1	221.9	2.79E-02	1.76E-02	0.0203	2.01
164400	189.2	220.4	2.80E-02	1.75E-02	0.0182	1.81
260700	170.3	199.6	2.78E-02	1.76E-02	0.0244	2.41
346200	226.3	266.0	2.77E-02	1.76E-02	0.0272	2.69
580200	196.5	231.5	2.77E-02	1.76E-02	0.0295	2.91
664800	181.0	214.8	2.75E-02	1.77E-02	0.0368	3.61
846600	191.2	227.8	2.74E-02	1.77E-02	0.0407	3.99
1203300	178.9	215.1	2.71E-02	1.78E-02	0.0499	4.87
1525800	189.1	229.1	2.69E-02	1.79E-02	0.0575	5.59
3686100	169.3	215.3	2.56E-02	1.83E-02	0.1060	10.05

$$k_1 = (3.81 \pm 0.51) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 5054 \text{ h}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**       $[S]_1$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$       Temperatur:  $40^\circ\text{C}$        $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$
3.4	141.94	0.70	0.034

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	205.1	204.8	3.71E-02	1.85E-02	0.0000	0.00
77700	211.6	212.3	3.69E-02	1.85E-02	0.0048	0.48
158100	195.7	197.1	3.68E-02	1.86E-02	0.0086	0.86

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
253500	207	210.6	3.64E-02	1.87E-02	0.0187	1.85
347100	303.3	309.9	3.62E-02	1.87E-02	0.0230	2.27
597300	747.1	771.3	3.59E-02	1.88E-02	0.0333	3.28
686400	365.6	383.6	3.53E-02	1.90E-02	0.0495	4.83
858000	201.2	212.1	3.51E-02	1.90E-02	0.0542	5.28
1296900	184.7	201.6	3.39E-02	1.93E-02	0.0890	8.52

$$k_1 = (6.76 \pm 0.26) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 2847 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**      [*S*]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyrazin **18** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 50°C      [*P*]: *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M
3.4	141.94	0.70	0.034

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	205.6	203.4	3.30E-02	1.62E-02	0.0000	0.00
84000	190.9	204.8	3.04E-02	1.69E-02	0.0810	7.78
158100	197.6	210.3	3.06E-02	1.68E-02	0.0730	7.04
512700	182.0	201.1	2.95E-02	1.71E-02	0.1106	10.47
764700	205.4	235.2	2.85E-02	1.74E-02	0.1462	13.60
3443100	122.6	201.1	1.99E-02	2.03E-02	0.5056	39.69

$$k_1 = (1.36 \pm 0.09) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1420 \text{ h}$$

[*S*]: Methyljodid **15**      [*S*]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyrazin **18** ([*S*]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 25°C      [*P*]: *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[ <b>26</b> ] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.032	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[ <i>S</i> ] / M	[ <i>P</i> ] / M	ln([ <i>S</i> ] <sub>0</sub> / [ <i>S</i> ])	Umsatz / %
0	242.5	224.6	3.41E-02	1.52E-02	0.0000	0.00
22800	261.7	242.8	3.40E-02	1.52E-02	0.0017	0.17
266700	262.9	244.8	3.39E-02	1.52E-02	0.0053	0.53
347700	249.1	232.1	3.39E-02	1.52E-02	0.0060	0.60
450000	221.2	206.6	3.38E-02	1.52E-02	0.0084	0.84



$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
540600	224.0	208.9	3.38E-02	1.52E-02	0.0069	0.69
619800	211.5	199.6	3.34E-02	1.53E-02	0.0188	1.86
877500	209.2	200.9	3.29E-02	1.55E-02	0.0362	3.55
955800	218.3	207.7	3.32E-02	1.54E-02	0.0269	2.65
1054800	214.9	205.1	3.31E-02	1.54E-02	0.0300	2.96
1134900	221.2	214.9	3.25E-02	1.55E-02	0.0478	4.67
1219800	509.7	488.3	3.29E-02	1.54E-02	0.0338	3.32
1476000	212.7	207.1	3.24E-02	1.56E-02	0.0500	4.88
1820400	202.9	202.9	3.16E-02	1.58E-02	0.0767	7.38
2429100	191.2	195.9	3.08E-02	1.60E-02	0.1010	9.60

$$k_1 = (4.22 \pm 0.27) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 4560 \text{ h}$$

$[S]$ : Methyliodid **15**       $[S]_1$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$       Temperatur:  $30^\circ\text{C}$        $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumiodid **115**

Zusatz: Diacetatspacer **26**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$	$m_{26} / \text{mg}$	$M_{26} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[26]_0 / M$
3.1	141.94	0.70	0.032	8.4	372.42	0.032

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$[P] / M$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	247.2	240.4	3.50E-02	1.68E-02	0.0000	0.00
90900	194.1	192.3	3.43E-02	1.69E-02	0.0186	1.84
164700	214.4	216	3.38E-02	1.71E-02	0.0353	3.47
259500	207.1	209.1	3.37E-02	1.71E-02	0.0375	3.68
355500	227.6	231.1	3.35E-02	1.71E-02	0.0432	4.22
585300	196.7	204.3	3.28E-02	1.73E-02	0.0658	6.37
669900	198.6	205.3	3.29E-02	1.73E-02	0.0611	5.92
851100	205.9	214.3	3.27E-02	1.73E-02	0.0679	6.56
1209900	197.4	208.1	3.23E-02	1.75E-02	0.0807	7.75
1529700	192.3	209.9	3.12E-02	1.78E-02	0.1155	10.91
3689700	177.8	219.1	2.76E-02	1.88E-02	0.2368	21.08

$$k_1 = (6.30 \pm 0.27) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 3057 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyrazin **18** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.032	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	215.5	194.8	0.03479409	1.49E-02	0.0000	0.00
76500	234.2	214.9	0.03427659	1.51E-02	0.0150	1.49
155700	237.9	220.9	0.0338724	1.51E-02	0.0268	2.65
251100	206.3	193.8	0.03348055	1.52E-02	0.0385	3.78
345600	206.3	193.5	0.03353246	1.52E-02	0.0369	3.63
595200	212.7	205.9	0.03249064	1.55E-02	0.0685	6.62
682500	698.6	680.3	0.03229797	1.55E-02	0.0744	7.17
854100	217.4	215.3	0.0317587	1.56E-02	0.0913	8.72
1294200	209.8	216.1	0.030535	1.60E-02	0.1306	12.24

$$k_1 = (9.71 \pm 0.39) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1983 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 2-Cyanpyrazin **18** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 50°C      [P]: N-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**  
 Zusatz: Diacetatspacer **26**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>26</sub> / mg	<i>M</i> <sub>26</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[26] <sub>0</sub> / M
3.1	141.94	0.70	0.032	8.4	372.42	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	231.6	222.2	3.25E-02	1.53E-02	0.0000	0.00
86100	221.3	216.6	3.19E-02	1.54E-02	0.0200	1.98
159000	211.6	208.5	3.17E-02	1.55E-02	0.0267	2.63
515400	217.3	218.4	3.10E-02	1.56E-02	0.0465	4.54
777900	190.7	201.7	2.95E-02	1.60E-02	0.0975	9.29
3456300	142.8	237.0	1.88E-02	1.95E-02	0.5480	42.19

$$k_1 = (1.59 \pm 0.06) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1208 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

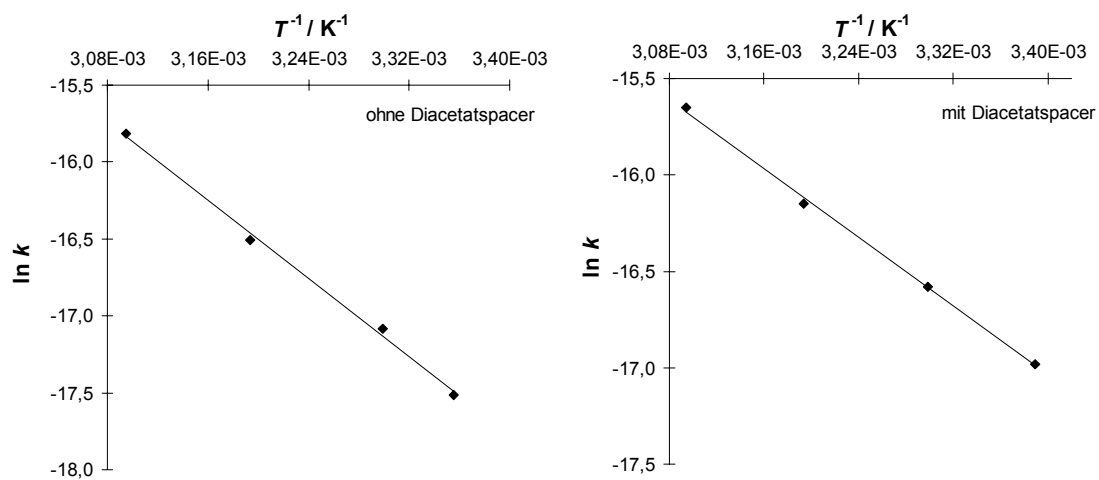


Abb. 5.15: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **18** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  mit und ohne Diacetatspacer **26** im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

5.7.3.9 Menschutkin-Reaktion von 4-Picolin **24** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.7	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.9918	1	3.64E-02	1.84E-02	0.0000	0.00
600	0.9151	1	3.36E-02	1.92E-02	0.0805	7.73
1200	0.8437	1	3.10E-02	1.99E-02	0.1617	14.93
1800	0.7801	1	2.87E-02	2.06E-02	0.2401	21.35
2700	0.6875	1	2.53E-02	2.18E-02	0.3665	30.68
3600	0.6071	1	2.23E-02	2.29E-02	0.4908	38.79
5400	0.4912	1	1.80E-02	2.46E-02	0.7027	50.47
7200	0.3875	1	1.42E-02	2.65E-02	0.9398	60.93
9000	0.3105	1	1.14E-02	2.80E-02	1.1613	68.69
10800	0.2466	1	9.06E-03	2.95E-02	1.3918	75.14
12600	0.2001	1	7.35E-03	3.06E-02	1.6007	79.82
14400	0.1632	1	6.00E-03	3.16E-02	1.8045	83.55
16200	0.1327	1	4.87E-03	3.24E-02	2.0114	86.62
18000	0.1069	1	3.93E-03	3.32E-02	2.2276	89.22
19800	0.0865	1	3.18E-03	3.38E-02	2.4394	91.28
21600	0.0685	1	2.52E-03	3.44E-02	2.6727	93.09
23400	0.0516	1	1.90E-03	3.49E-02	2.9560	94.80
25200	0.0385	1	1.41E-03	3.54E-02	3.2489	96.12
27000	0.0295	1	1.08E-03	3.57E-02	3.5151	97.03
28800	0.0246	1	9.04E-04	3.59E-02	3.6968	97.52
30600	0.0215	1	7.90E-04	3.60E-02	3.8315	97.83
32400	0.0155	1	5.69E-04	3.62E-02	4.1587	98.44

$$k_1 = (1.27 \pm 0.01) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1.5 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 30°C      [P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.7	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.9399	1	3.45E-02	1.89E-02	0.0000	0.00
600	0.8336	1	3.06E-02	2.00E-02	0.1200	11.31
1200	0.7357	1	2.70E-02	2.12E-02	0.2450	21.73
1800	0.6536	1	2.40E-02	2.22E-02	0.3633	30.46
2700	0.5435	1	2.00E-02	2.38E-02	0.5477	42.17
3600	0.4516	1	1.66E-02	2.53E-02	0.7330	51.95
5400	0.3226	1	1.19E-02	2.78E-02	1.0694	65.68
7200	0.2306	1	8.47E-03	2.99E-02	1.4051	75.47
9000	0.1605	1	5.90E-03	3.17E-02	1.7675	82.92
10800	0.1156	1	4.25E-03	3.29E-02	2.0956	87.70
12600	0.0808	1	2.97E-03	3.40E-02	2.4538	91.40
14400	0.0602	1	2.21E-03	3.46E-02	2.7481	93.60
16200	0.0452	1	1.66E-03	3.51E-02	3.0347	95.19
18000	0.0356	1	1.31E-03	3.55E-02	3.2734	96.21
19800	0.0267	1	9.81E-04	3.58E-02	3.5611	97.16
21600	0.0181	1	6.65E-04	3.61E-02	3.9499	98.07
23400	0.0151	1	5.55E-04	3.62E-02	4.1311	98.39
25200	0.0124	1	4.56E-04	3.63E-02	4.3281	98.68

$$k_1 = (1.76 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 1.1 \text{ h}$$

[S]: Methyljodid **15**      [S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)  
 Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>      Temperatur: 40°C      [P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M
3.7	141.94	0.70	0.037

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	[P] / M	ln([S] <sub>0</sub> / [S])	Umsatz / %
0	0.8931	1	0.03280	1.94E-02	0.0000	0.00
600	0.7071	1	0.02597	2.15E-02	0.2335	20.83
1200	0.5394	1	0.01981	2.39E-02	0.5042	39.60
1800	0.4261	1	0.01565	2.58E-02	0.7400	52.29
2700	0.2895	1	0.01063	2.85E-02	1.1265	67.58
3600	0.2141	1	0.00786	3.03E-02	1.4283	76.03
5400	0.1275	1	0.00468	3.26E-02	1.9466	85.72

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
7200	0.0825	1	0.00303	3.39E-02	2.3819	90.76
9000	0.0556	1	0.00204	3.48E-02	2.7765	93.77
10800	0.0407	1	0.00149	3.53E-02	3.0885	95.44
12600	0.0256	1	0.00094	3.58E-02	3.5521	97.13
14400	0.0142	1	0.00052	3.62E-02	4.1415	98.41

$$k_1 = (4.03 \pm 0.08) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 0.5 \text{ h}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**       $[S]_1$ : 4-Picolin **24** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$       Temperatur:  $50^\circ\text{C}$        $[P]$ : *N*-Methyl-4-picoliniumjodid **116**

$m_{\text{S}} / \text{mg}$	$M_{\text{S}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$
3.7	141.94	0.70	0.037

$t / \text{s}$	$I_{\text{S}}$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$[P] / \text{M}$	$\ln([S]_0 / [S])$	Umsatz / %
0	0.6800	1	2.74E-02	2.40E-02	0.0000	0.00
600	0.5658	1	2.28E-02	2.57E-02	0.1839	16.79
1200	0.2151	1	8.66E-03	3.31E-02	1.1510	68.37
1800	0.1285	1	5.17E-03	3.57E-02	1.6662	81.10
2700	0.0625	1	2.52E-03	3.79E-02	2.3869	90.81
3600	0.0310	1	1.25E-03	3.90E-02	3.0881	95.44
5400	0.0075	1	3.02E-04	4.00E-02	4.5072	98.90
7200	0.0010	1	4.03E-05	4.02E-02	6.5221	99.85

$$k_1 = (9.44 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\tau_{1/2} = 0.2 \text{ h}$$

In der folgenden Graphik ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen:

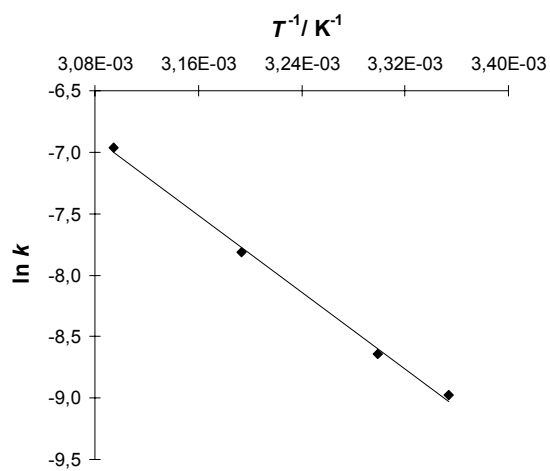


Abb. 5.16: Auftragung von  $\ln k$  gegen  $T^{-1}$  für das System **24** / **15** in  $\text{CDCl}_3$  im Temperaturintervall von 25 - 50°C.

### 5.7.4 Menschutkin-Reaktion von Chinolin **19**, Chinoxalin **20**, Pyridin **16** und 4-Picolin **24** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7**

#### 5.7.4.1 Menschutkin-Reaktion von Chinolin **19** mit Methyljodid **15**

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)

Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**

Zusatz: Diacetoxypinzette **7**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	<i>I</i> <sub>P</sub>	[P] / M	Umsatz / %
0	0.7482	1	0.0244	0.0000	0.0000	0.00
600	0.7434	1	0.0242	0.0031	0.0001	0.64
1200	0.7356	1	0.0240	0.0054	0.0002	1.68
1800	0.7236	1	0.0236	0.0080	0.0003	3.29
2700	0.7165	1	0.0234	0.0106	0.0004	4.24
3600	0.7065	1	0.0230	0.0133	0.0005	5.57
5400	0.6902	1	0.0225	0.0202	0.0007	7.75
7200	0.6704	1	0.0219	0.0250	0.0009	10.40
9000	0.6565	1	0.0214	0.0307	0.0011	12.26
10800	0.6405	1	0.0209	0.0362	0.0013	14.39
12600	0.6244	1	0.0204	0.0405	0.0014	16.55
14400	0.6076	1	0.0198	0.0450	0.0016	18.79
16200	0.5956	1	0.0194	0.0500	0.0018	20.40
21600	0.5578	1	0.0182	0.0630	0.0022	25.45
27000	0.5121	1	0.0167	0.0740	0.0026	31.56
32400	0.4755	1	0.0155	0.0864	0.0031	36.45
37800	0.4396	1	0.0143	0.0990	0.0035	41.25
43200	0.4092	1	0.0133	0.1086	0.0039	45.31
48600	0.3806	1	0.0124	0.1160	0.0041	49.13
54000	0.3595	1	0.0117	0.1249	0.0045	51.95
59400	0.3286	1	0.0107	0.1331	0.0047	56.08



[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	Umsatz / %
0	0.7531	1	0.0246	0.0000	0.0000	0.00
600	0.7466	1	0.0243	0.0031	0.0003	0.86
1200	0.7366	1	0.0240	0.0061	0.0006	2.19
1800	0.7296	1	0.0238	0.0087	0.0008	3.12
2700	0.7189	1	0.0234	0.0124	0.0012	4.54
3600	0.7036	1	0.0229	0.0159	0.0015	6.57
5400	0.6846	1	0.0223	0.023	0.0022	9.10
7200	0.6646	1	0.0217	0.0293	0.0028	11.75
9000	0.6436	1	0.0210	0.0407	0.0039	14.54
10800	0.6266	1	0.0204	0.0486	0.0046	16.80
12600	0.6065	1	0.0198	0.0473	0.0045	19.47
14400	0.5907	1	0.0193	0.0533	0.0051	21.56
16200	0.5762	1	0.0188	0.059	0.0056	23.49
21600	0.5306	1	0.0173	0.0731	0.0070	29.54
27000	0.4707	1	0.0157	0.0921	0.0088	37.50
32400	0.4352	1	0.0145	0.1492	0.0142	42.21
37800	0.4045	1	0.0135	0.1088	0.0103	46.29
43200	0.3746	1	0.0127	0.1158	0.0110	50.26
48600	0.3404	1	0.0115	0.1237	0.0118	54.80
54000	0.3096	1	0.0102	0.1309	0.0125	58.89
59400	0.2846	1	0.0096	0.1415	0.0135	62.21

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	Umsatz / %
0	0.7212	1	0.0226	0.0000	0.0000	0.00
600	0.7015	1	0.0220	0.0102	0.0005	2.73
1200	0.6836	1	0.0214	0.0254	0.0013	5.21
1800	0.6626	1	0.0207	0.0342	0.0017	8.13
2700	0.6369	1	0.0199	0.0516	0.0026	11.69

$t / s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz / %
3600	0.6122	1	0.0192	0.0657	0.0034	15.11
5400	0.5663	1	0.0177	0.0949	0.0048	21.48
7200	0.5217	1	0.0163	0.1152	0.0059	27.66
9000	0.4862	1	0.0152	0.1382	0.0071	32.58
10800	0.4466	1	0.0140	0.1662	0.0085	38.08
12600	0.4158	1	0.0130	0.1813	0.0093	42.35
14400	0.3894	1	0.0122	0.1933	0.0099	46.01
16200	0.3582	1	0.0112	0.2132	0.0109	50.33
21600	0.2804	1	0.0088	0.2601	0.0133	61.12
27000	0.2285	1	0.0072	0.2965	0.0151	68.32
32400	0.1779	1	0.0056	0.3229	0.0165	75.33
37800	0.1436	1	0.0045	0.3439	0.0176	80.09
43200	0.1135	1	0.0036	0.3623	0.0185	84.26
48600	0.0791	1	0.0025	0.3864	0.0197	89.03
54000	0.0536	1	0.0017	0.4020	0.0205	92.57
59400	0.0326	1	0.0010	0.4189	0.0214	95.48

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinolin **19** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylchinoliniumjodid **84**Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**

$m_S / mg$	$M_S / g \cdot mol^{-1}$	$V_0 / mL$	$[S]_0 / M$	$m_7 / mg$	$M_7 / g \cdot mol^{-1}$	$[7]_0 / M$
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz / %
0	0.7530	1	0.0236	0.0000	0.0000	0.00
600	0.7004	1	0.0219	0.0302	0.0015	6.99
1200	0.6524	1	0.0204	0.0596	0.0030	13.36
1800	0.6105	1	0.0191	0.0853	0.0044	18.92
2700	0.5547	1	0.0174	0.1115	0.0057	26.33
3600	0.5026	1	0.0157	0.1434	0.0073	33.25
5400	0.4266	1	0.0134	0.1965	0.0100	43.35
7200	0.3557	1	0.0111	0.2334	0.0119	52.76
9000	0.3028	1	0.0095	0.2658	0.0136	59.79
10800	0.2612	1	0.0082	0.2913	0.0149	65.31
12600	0.2208	1	0.0069	0.3181	0.0162	70.68
14400	0.1804	1	0.0056	0.3408	0.0174	76.04
16200	0.1552	1	0.0049	0.3573	0.0183	79.39
21600	0.0856	1	0.0027	0.3999	0.0204	88.63
27000	0.0558	1	0.0017	0.4172	0.0213	92.59
32400	0.0321	1	0.0010	0.4357	0.0223	95.74
37800	0.0197	1	0.0006	0.4473	0.0228	97.38
43200	0.0138	1	0.0004	0.4499	0.0230	98.17
48600	0.0095	1	0.0003	0.4509	0.0230	98.74
54000	0.0065	1	0.0002	0.4523	0.0231	99.14
55800	0.0056	1	0.0002	0.4529	0.0231	99.26

5.7.4.2 Menschutkin-Reaktion von Chinoxalin **20** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	Umsatz / %
0	1.1153	1	0.0398	0.0000	0.0000	0.00
1800	1.1142	1	0.0397	0.0006	0.0000	0.10
5400	1.1126	1	0.0397	0.0016	0.0001	0.24
10800	1.1087	1	0.0395	0.0036	0.0001	0.59
16200	1.1056	1	0.0394	0.0078	0.0003	0.87
21600	1.1016	1	0.0393	0.0115	0.0004	1.23
27000	1.0976	1	0.0391	0.0151	0.0005	1.59
32400	1.0926	1	0.0390	0.0187	0.0007	2.04
37800	1.0889	1	0.0388	0.0231	0.0008	2.37
43200	1.0832	1	0.0386	0.0273	0.0010	2.88
48600	1.0766	1	0.0384	0.0335	0.0012	3.47
54000	1.0731	1	0.0383	0.0369	0.0013	3.78
59400	1.0676	1	0.0381	0.0426	0.0015	4.28

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	Umsatz / %
0	1.0998	1	0.0359	0.0000	0.0000	0.00
1800	1.0996	1	0.0359	0.0001	0.0000	0.02
5400	1.0951	1	0.0357	0.0014	0.0000	0.43
10800	1.0872	1	0.0355	0.0095	0.0003	1.15
16200	1.0785	1	0.0352	0.0154	0.0005	1.94
21600	1.0683	1	0.0348	0.0247	0.0009	2.86
27000	1.0623	1	0.0346	0.0302	0.0011	3.41
32400	1.0573	1	0.0345	0.0356	0.0013	3.86

$t / s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz / %
37800	1.0473	1	0.0342	0.0459	0.0016	4.77
43200	1.0393	1	0.0339	0.0532	0.0019	5.50
48600	1.0287	1	0.0335	0.0632	0.0023	6.46
54000	1.0189	1	0.0332	0.0719	0.0026	7.36

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} M$ )Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylchinoxalinium Iodid **90**Zusatz: Diacetoxybinzette **7**

$m_S / mg$	$M_S / g \cdot mol^{-1}$	$V_0 / mL$	$[S]_0 / M$	$m_7 / mg$	$M_7 / g \cdot mol^{-1}$	$[7]_0 / M$
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz / %
0	1.1003	1	1.1003	0.0000	0.0000	0.00
1800	1.0983	1	1.1008	0.0081	0.0003	0.18
5400	1.0963	1	1.0963	0.0112	0.0004	0.36
10800	1.0716	1	1.0779	0.0217	0.0008	2.61
16200	1.0569	1	1.0569	0.0407	0.0016	3.94
21600	1.0403	1	1.0403	0.0499	0.0019	5.45
27000	1.0243	1	1.0243	0.0580	0.0022	6.91
32400	1.0009	1	1.0109	0.0679	0.0026	9.03
37800	0.9876	1	0.9978	0.0801	0.0031	10.24
43200	0.9665	1	0.9855	0.0864	0.0033	12.16
48600	0.9473	1	0.9630	0.0967	0.0037	13.91
54000	0.9267	1	0.9467	0.1120	0.0043	15.78
59400	0.9113	1	0.9313	0.1276	0.0049	17.18

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Chinoxalin **20** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylchinoxaliniumjodid **90**Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.24	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	<i>I<sub>Anisol</sub></i>	[S] / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	Umsatz / %
0	1.1116	1	1.1116	0.0000	0.0000	0.00
1800	1.0994	1	1.0994	0.0166	0.0006	1.10
5400	1.0741	1	1.0741	0.0243	0.0009	3.37
10800	1.0363	1	1.0363	0.0478	0.0018	6.77
16200	0.9964	1	0.9964	0.0639	0.0024	10.36
21600	0.9649	1	0.9649	0.0860	0.0033	13.20
27000	0.9263	1	0.9263	0.1058	0.0041	16.67
32400	0.8821	1	0.8861	0.1251	0.0048	20.65
37800	0.8443	1	0.8443	0.1470	0.0056	24.05
43200	0.8059	1	0.8059	0.1668	0.0064	27.50
48600	0.7663	1	0.7663	0.1892	0.0072	31.06
54000	0.7127	1	0.7127	0.1992	0.0076	35.89
59400	0.6826	1	0.6826	0.2253	0.0086	38.59

5.7.4.3 Menshutkin-Reaktion von Pyridin **16** mit Methyljodid **15**[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetoxy-pinsette **7**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	<i>I</i> <sub>P</sub>	[P] / M	Umsatz / %
0	0.6175	1	0.0177	0.0000	0.0000	0.00
1800	0.4134	1	0.0118	0.1638	0.0058	33.05
5400	0.2045	1	0.0059	0.3314	0.0118	66.88
10800	0.1072	1	0.0031	0.4095	0.0146	82.64
16200	0.0604	1	0.0017	0.4471	0.0159	90.22
21600	0.0338	1	0.0010	0.4684	0.0167	94.53
27000	0.0190	1	0.0005	0.4803	0.0171	96.92
32400	0.0110	1	0.0004	0.4867	0.0174	98.22
37800	0.0056	1	0.0003	0.4911	0.0175	99.09
43200	0.0035	1	0.0002	0.4927	0.0176	99.43
48600	0.0017	1	0.0001	0.4942	0.0177	99.72
54000	0.0009	1	0.0000	0.4948	0.0178	99.85

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetoxy-pinsette **7**

<i>m</i> <sub>S</sub> / mg	<i>M</i> <sub>S</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I</i> <sub>S</sub>	<i>I</i> <sub>Anisol</sub>	[S] / M	<i>I</i> <sub>P</sub>	[P] / M	Umsatz / %
0	0.8500	1	0.03032	0.0000	0.00000	0.00
1800	0.4200	1	0.01498	0.4300	0.01534	50.59
5400	0.2028	1	0.00723	0.6472	0.02308	76.14
10800	0.1062	1	0.00379	0.7438	0.02653	87.51
16200	0.0610	1	0.00218	0.7890	0.02814	92.82
21600	0.0356	1	0.00127	0.8144	0.02905	95.81
27000	0.0220	1	0.00078	0.8280	0.02953	97.41
32400	0.0147	1	0.00052	0.8353	0.02979	98.27

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S]/M$	$I_P$	$[P]/M$	Umsatz / %
37800	0.0089	1	0.00032	0.8411	0.03000	98.95
41400	0.0054	1	0.00019	0.8446	0.03013	99.36
46800	0.0035	1	0.00012	0.8465	0.03019	99.59
50400	0.0022	1	0.00008	0.8478	0.03024	99.74

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**

$m_S/mg$	$M_S/g \cdot mol^{-1}$	$V_0/mL$	$[S]_0/M$	$m_7/mg$	$M_7/g \cdot mol^{-1}$	$[7]_0/M$
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S]/M$	$I_P$	$[P]/M$	Umsatz / %
0	0.5980	1	0.0167	0.0000	0.0000	0.00
600	0.4171	1	0.0116	0.1416	0.0051	30.25
1200	0.3187	1	0.0089	0.2186	0.0078	46.71
1800	0.2698	1	0.0075	0.2569	0.0092	54.88
2700	0.1938	1	0.0054	0.3164	0.0113	67.59
3600	0.1551	1	0.0043	0.3466	0.0124	74.06
5400	0.1047	1	0.0029	0.3861	0.0138	82.49
7200	0.0665	1	0.0019	0.4160	0.0148	88.88
9000	0.0448	1	0.0013	0.4330	0.0154	92.51
10800	0.0294	1	0.0008	0.4450	0.0159	95.08
16200	0.0052	1	0.0003	0.4585	0.0164	99.13
21600	0.0018	1	0.0001	0.4643	0.0166	99.70

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: Pyridin **16** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylpyridiniumjodid **85**Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**

$m_S/mg$	$M_S/g \cdot mol^{-1}$	$V_0/mL$	$[S]_0/M$	$m_7/mg$	$M_7/g \cdot mol^{-1}$	$[7]_0/M$
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t/s$	$I_S$	$I_{Anisol}$	$[S]/M$	$I_P$	$[P]/M$	Umsatz / %
0	0.6175	1	0.01976	0.0000	0.00000	0.00
600	0.4134	1	0.00922	0.2953	0.01053	33.05
1200	0.2045	1	0.00575	0.3926	0.01400	66.88
1800	0.1072	1	0.00375	0.4486	0.01600	82.64

$t / s$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz / %
2700	0.0604	1	0.00208	0.4957	0.01768	90.22
3600	0.0338	1	0.00138	0.5152	0.01838	94.53
5400	0.0190	1	0.00037	0.5434	0.01938	96.92
7200	0.0009	1	0.00013	0.5502	0.01963	99.85

#### 5.7.4.4 Menschutkin-Reaktion von 4-Picolin **24** mit Methyljodid **15**

[S]: Methyljodid **15**

[S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} M$ )

Lösungsmittel:  $CDCl_3$

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**

Zusatz: Diacetoxypinzette **7**

$m_S / mg$	$M_S / g \cdot mol^{-1}$	$V_0 / mL$	$[S]_0 / M$	$m_7 / mg$	$M_7 / g \cdot mol^{-1}$	$[7]_0 / M$
3.0	141.94	0.70	0.030	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / M$	$I_P$	$[P] / M$	Umsatz /
0	0.9918	1	0.0245	0.0000	0.0000	0.00
600	0.9151	1	0.0189	0.1564	0.0056	7.73
1200	0.8437	1	0.0155	0.2499	0.0089	14.93
1800	0.7801	1	0.0129	0.3165	0.0113	21.35
2700	0.6875	1	0.0106	0.3985	0.0142	30.68
3600	0.6071	1	0.0086	0.4521	0.0161	38.79
5400	0.4912	1	0.0060	0.5200	0.0185	50.47
7200	0.3875	1	0.0042	0.5687	0.0203	60.93
9000	0.3105	1	0.0028	0.5994	0.0214	68.69
10800	0.2466	1	0.0020	0.6425	0.0229	75.14
12600	0.2001	1	0.0013	0.6587	0.0235	79.82
14400	0.1632	1	0.0009	0.6654	0.0237	83.55
16200	0.1327	1	0.0006	0.6701	0.0239	86.62
18000	0.1069	1	0.0004	0.6754	0.0241	89.22
19800	0.0155	1	0.0003	0.6874	0.0245	98.44



[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.0	141.94	0.70	0.030	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9399	1	0.0232	0.0000	0.0000	0.00
600	0.8336	1	0.0164	0.1987	0.0071	11.31
1200	0.7357	1	0.0125	0.2985	0.0106	21.73
1800	0.6536	1	0.0100	0.3721	0.0133	30.46
2700	0.5435	1	0.0073	0.4496	0.0160	42.17
3600	0.4516	1	0.0058	0.4878	0.0174	51.95
5400	0.3226	1	0.0034	0.5547	0.0198	65.68
7200	0.2306	1	0.0017	0.6041	0.0215	75.47
9000	0.1605	1	0.0008	0.6305	0.0225	82.92
10800	0.1156	1	0.0003	0.6456	0.0230	87.70
12600	0.0808	1	0.0001	0.6484	0.0231	91.40
14400	0.0124	1	0.0001	0.6497	0.0232	98.68

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.0	141.94	0.70	0.030	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.8931	1	0.0249	0.0000	0.0000	0.00
600	0.7071	1	0.0147	0.4011	0.0102	20.83
1200	0.5394	1	0.0096	0.5996	0.0153	39.60
1800	0.4261	1	0.0062	0.7365	0.0188	52.29
2700	0.2895	1	0.0037	0.8199	0.0209	67.58
3600	0.2141	1	0.0018	0.9021	0.0230	76.03
5400	0.1275	1	0.0005	0.9536	0.0244	85.72
7200	0.0825	1	0.0001	0.9723	0.0248	90.76

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>1</sub>: 4-Picolin **24** ([S]<sub>1</sub> = 8.52·10<sup>-1</sup> M)Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methyl-4-picoliniumjodid **116**Zusatz: Diacetoxybinzette **7**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.0	141.94	0.70	0.030	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$I_{\text{Anisol}}$	$[S] / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.6800	1	0.0187	0.0000	0.0000	0.00
600	0.5658	1	0.0091	0.2741	0.0098	16.79
1200	0.2151	1	0.0051	0.3801	0.0136	68.37
1800	0.1285	1	0.0033	0.4298	0.0153	81.10
2700	0.0625	1	0.0018	0.4762	0.0170	90.81
3600	0.0310	1	0.0012	0.4922	0.0176	95.44
5400	0.0075	1	0.0008	0.5032	0.0179	98.90
7200	0.0010	1	0.0005	0.5141	0.0183	99.85

### 5.7.5 Menshutkin-Reaktion von Pyrazin **17**, 2-Cyanpyrazin **18**, 2-,3- und 4-Cyanpyridin **23**, **22** und **21** Pyridin **16** und 4-Picolin **24** in Gegenwart der Diacetoxypinzette **7**

#### 5.7.5.1 Menshutkin-Reaktion von Pyrazin mit Methyljodid

$[S]$ : Methyljodid **15**

$[S_I]$ : Pyrazin **17** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Zusatz: Diacetoxypinzette **7**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur:  $25^\circ\text{C}$

$[P]$ : *N*-Methylpyraziniumjodid **92**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.43	141.94	0.70	0.036	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9355	0.0334	0.0334	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
600	0.8927	0.0318	0.0307	0.0486	0.0014	0.0027	4.58
1200	0.8849	0.0316	0.0296	0.0790	0.0017	0.0038	5.41
1800	0.8613	0.0307	0.0288	0.1090	0.0024	0.0046	7.93
2700	0.8469	0.0302	0.0278	0.1469	0.0029	0.0056	9.47
3600	0.8203	0.0293	0.0270	0.1827	0.0038	0.0064	12.31
5400	0.7668	0.0274	0.0256	0.2423	0.0055	0.0077	18.03
10800	0.6629	0.0236	0.0228	0.2955	0.0089	0.0106	29.14
16200	0.5881	0.0210	0.0208	0.3430	0.0113	0.0126	37.14
21600	0.5266	0.0188	0.0191	0.3836	0.0133	0.0142	43.71
27000	0.4829	0.0172	0.0178	0.4838	0.0148	0.0156	48.38
32400	0.4432	0.0158	0.0166	0.5492	0.0161	0.0167	52.62
37800	0.4173	0.0149	0.0156	0.6115	0.0169	0.0178	55.39
43200	0.3966	0.0141	0.0147	0.6722	0.0176	0.0187	57.61
48600	0.3644	0.0130	0.0139	0.7018	0.0186	0.0195	61.05
54000	0.3502	0.0125	0.0131	0.7315	0.0191	0.0202	62.57
59400	0.3328	0.0119	0.0124	0.7687	0.0197	0.0209	64.43

$$k_2 = 6.12 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : Pyrazin **17** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $30^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methylpyraziniumjodid **92**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.43	141.94	0.70	0.036	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	1.0329	0.0368	0.0368	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
600	1.0003	0.0357	0.0335	0.1066	0.0028	0.0034	3.16
1200	0.9671	0.0345	0.0321	0.1545	0.0041	0.0047	6.37
1800	0.9390	0.0335	0.0311	0.1998	0.0053	0.0058	9.09
2700	0.8961	0.0320	0.0298	0.2570	0.0069	0.0070	13.24
3600	0.8618	0.0307	0.0288	0.3081	0.0083	0.0080	16.57
5400	0.8055	0.0287	0.0272	0.3882	0.0105	0.0097	22.02
7200	0.7636	0.0272	0.0258	0.4536	0.0124	0.0110	26.07
9000	0.7332	0.0262	0.0247	0.5156	0.0140	0.0121	29.02
10800	0.7109	0.0254	0.0237	0.5676	0.0153	0.0131	31.17
16200	0.6108	0.0218	0.0212	0.6821	0.0186	0.0156	44.74
21600	0.5102	0.0182	0.0193	0.7310	0.0210	0.0175	50.61
27000	0.4624	0.0165	0.0177	0.8184	0.0223	0.0191	55.23
32400	0.4267	0.0152	0.0164	0.8560	0.0234	0.0205	58.69
37800	0.3944	0.0141	0.0152	0.8744	0.0239	0.0217	61.82
43200	0.3661	0.0131	0.0141	0.8930	0.0257	0.0227	64.56
48600	0.3360	0.0120	0.0132	0.9120	0.0264	0.0237	67.47
54000	0.3002	0.0107	0.0123	0.9329	0.0268	0.0245	70.94

$$k_2 = 9.13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

[S]: Methyljodid **15**[S<sub>I</sub>]: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Zusatz: Diacetoxyvinylzinn **7**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 40°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.43	141.94	0.70	0.036	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	[S] / M	[S] <sub>int</sub> / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	[P] <sub>int</sub> / M	Umsatz / %
0	1.0074	0.0359	0.0359	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
600	0.9572	0.0341	0.0317	0.0753	0.0018	0.0043	4.98
1200	0.9003	0.0321	0.0300	0.1607	0.0038	0.0059	10.63
1800	0.8529	0.0304	0.0287	0.2318	0.0055	0.0072	15.34
2700	0.8052	0.0287	0.0272	0.3033	0.0072	0.0087	20.07
3600	0.7315	0.0261	0.0260	0.4139	0.0098	0.0099	27.39
5400	0.6483	0.0231	0.0240	0.5387	0.0128	0.0119	35.65
7200	0.6240	0.0223	0.0225	0.5751	0.0137	0.0135	38.06
9000	0.5480	0.0195	0.0211	0.6891	0.0164	0.0148	45.60
10800	0.5160	0.0184	0.0200	0.7371	0.0175	0.0159	48.78
12600	0.4962	0.0177	0.0190	0.7668	0.0182	0.0170	50.74
14400	0.4775	0.0170	0.0180	0.7949	0.0189	0.0179	52.60
16200	0.4521	0.0161	0.0172	0.8330	0.0198	0.0187	55.12
18000	0.4317	0.0154	0.0164	0.8636	0.0205	0.0195	57.15
19800	0.4174	0.0149	0.0157	0.8850	0.0210	0.0202	58.57
21600	0.4037	0.0144	0.0151	0.9056	0.0215	0.0208	59.93
23400	0.3742	0.0133	0.0145	0.9498	0.0226	0.0215	62.85
25200	0.3640	0.0130	0.0139	0.9651	0.0229	0.0220	63.87
27000	0.3610	0.0129	0.0134	0.9696	0.0231	0.0226	64.17
28800	0.3521	0.0126	0.0129	0.9830	0.0234	0.0231	65.05
30600	0.3388	0.0121	0.0124	1.0029	0.0238	0.0235	66.37
32400	0.3281	0.0117	0.0119	1.0190	0.0242	0.0240	67.43
34200	0.3200	0.0114	0.0115	1.0311	0.0245	0.0244	68.24
36000	0.3130	0.0112	0.0111	1.0416	0.0248	0.0248	68.93
37800	0.3158	0.0113	0.0107	1.0374	0.0247	0.0252	68.65
39600	0.3033	0.0108	0.0104	1.0562	0.0251	0.0256	69.89
41400	0.3030	0.0108	0.0100	1.0566	0.0251	0.0259	69.92
43200	0.2884	0.0103	0.0097	1.0785	0.0256	0.0262	71.37
45000	0.2891	0.0103	0.0094	1.0775	0.0256	0.0266	71.30
46800	0.2809	0.0100	0.0091	1.0898	0.0259	0.0269	72.12
48600	0.2747	0.0098	0.0088	1.0991	0.0261	0.0272	72.73
50400	0.2725	0.0097	0.0085	1.1024	0.0262	0.0274	72.95
52200	0.2690	0.0096	0.0082	1.1076	0.0263	0.0277	73.30
54000	0.2667	0.0095	0.0080	1.1111	0.0264	0.0280	73.53

$$k_2 = 2.38 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

[S]: Methyljodid **15**[S<sub>I</sub>]: Pyrazin **17** ([S]<sub>1</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methylpyraziniumjodid **92**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.43	141.94	0.70	0.036	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	[S] / M	[S] <sub>int</sub> / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	[P] <sub>int</sub> / M	Umsatz / %
0	1.0666	0.0380	0.0380	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
600	0.8836	0.0315	0.0310	0.2784	0.0075	0.0070	17.16
1200	0.8107	0.0289	0.0284	0.4214	0.0113	0.0097	23.99
1800	0.7529	0.0269	0.0265	0.5425	0.0144	0.0116	29.41
2700	0.6646	0.0237	0.0242	0.6245	0.0166	0.0139	37.69
3600	0.5705	0.0203	0.0224	0.7049	0.0188	0.0157	46.51
5400	0.4915	0.0175	0.0196	0.8165	0.0216	0.0185	53.92
7200	0.4311	0.0154	0.0174	0.8843	0.0232	0.0207	59.58
9000	0.3940	0.0141	0.0156	0.9228	0.0239	0.0224	63.06
10800	0.3765	0.0134	0.0141	0.9711	0.0246	0.0239	64.70
16200	0.3013	0.0107	0.0107	0.9838	0.0262	0.0273	71.75
21600	0.2634	0.0094	0.0084	1.0236	0.0271	0.0297	75.30
27000	0.2339	0.0083	0.0067	1.0815	0.0284	0.0314	78.07
32400	0.2057	0.0073	0.0053	1.1222	0.0292	0.0327	80.71
37800	0.1800	0.0064	0.0043	1.1918	0.0298	0.0337	83.12
43200	0.1570	0.0056	0.0035	1.2153	0.0303	0.0346	85.28

$$k_2 = 8.10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

## 5.7.5.2 Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyrazin mit Methyljodid

 $[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $25^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9483	0.03092	0.03092	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9436	0.03077	0.03080	0.0039	0.00014	0.00012	0.50
5400	0.9402	0.03066	0.03065	0.0075	0.00027	0.00027	0.85
10800	0.9367	0.03055	0.03050	0.0107	0.00038	0.00042	1.22
16200	0.9326	0.03041	0.03038	0.0143	0.00051	0.00054	1.66
21600	0.9302	0.03033	0.03028	0.0159	0.00057	0.00064	1.91
27000	0.9256	0.03018	0.03019	0.0204	0.00073	0.00073	2.39
32400	0.9204	0.03001	0.03011	0.0258	0.00092	0.00081	2.94
37800	0.9154	0.02985	0.03004	0.0312	0.00111	0.00089	3.47
43200	0.9106	0.02969	0.02997	0.0347	0.00124	0.00095	3.98
48600	0.9036	0.02947	0.02990	0.0414	0.00148	0.00102	4.71
54000	0.8996	0.02934	0.02984	0.0453	0.00162	0.00108	5.14

$$k_2 = 7.32 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

 $[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $30^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9440	0.03078	0.03078	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9366	0.03054	0.03054	0.0053	0.00019	0.00024	0.78
5400	0.9275	0.03025	0.03030	0.0126	0.00045	0.00048	1.75
10800	0.9192	0.02997	0.03005	0.0182	0.00065	0.00073	2.63
16200	0.9105	0.02969	0.02986	0.0239	0.00085	0.00092	3.55
21600	0.9026	0.02943	0.02970	0.0299	0.00107	0.00108	4.39
27000	0.8947	0.02918	0.02956	0.0356	0.00127	0.00122	5.22
32400	0.8904	0.02904	0.02944	0.0401	0.00143	0.00135	5.68

$t / s$	$I_s$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_p$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
37800	0.8835	0.02881	0.02932	0.0439	0.00157	0.00146	6.41
43200	0.8756	0.02855	0.02921	0.0496	0.00177	0.00157	7.25
48600	0.8673	0.02828	0.02911	0.0572	0.00204	0.00167	8.13
54000	0.8586	0.02800	0.02902	0.0631	0.00225	0.00177	9.05

$$k_2 = 2.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**

$[S_I]$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur:  $40^\circ\text{C}$

$[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_s / \text{mg}$	$M_s / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / M$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_s$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_p$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
0	0.9604	0.03576	0.03576	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9396	0.03499	0.03457	0.0212	0.00054	0.00120	2.17
5400	0.9123	0.03397	0.03360	0.0623	0.00159	0.00216	5.01
10800	0.8805	0.03279	0.03268	0.1085	0.00277	0.00309	8.32
16200	0.8578	0.03194	0.03198	0.1425	0.00364	0.00378	10.68
21600	0.8367	0.03116	0.03140	0.1689	0.00431	0.00436	12.88
27000	0.8157	0.03038	0.03090	0.1994	0.00509	0.00487	15.07
32400	0.7972	0.02969	0.03044	0.2298	0.00587	0.00532	16.99
37800	0.7801	0.02905	0.03003	0.2601	0.00664	0.00573	18.77
43200	0.7658	0.02852	0.02965	0.2764	0.00706	0.00611	20.26
48600	0.7538	0.02807	0.02930	0.2914	0.00744	0.00647	21.51
54000	0.7438	0.02770	0.02896	0.3079	0.00786	0.00680	22.55
59400	0.7404	0.02757	0.02865	0.3152	0.00805	0.00711	22.91

$$k_2 = 2.39 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 2-Cyanpyrazin **18** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxypinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $50^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyraziniumjodid **115**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9789	0.03192	0.03192	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9669	0.03153	0.03029	0.0213	0.00076	0.00163	1.23
5400	0.8999	0.02935	0.02903	0.0765	0.00273	0.00289	8.07
10800	0.8540	0.02785	0.02784	0.1157	0.00413	0.00408	12.76
16200	0.8182	0.02668	0.02694	0.1523	0.00543	0.00498	16.42
21600	0.8035	0.02620	0.02621	0.1652	0.00589	0.00571	17.92
27000	0.7845	0.02558	0.02557	0.1785	0.00637	0.00635	19.86
32400	0.7744	0.02525	0.02500	0.1856	0.00662	0.00692	20.89
37800	0.7624	0.02486	0.02449	0.1988	0.00709	0.00744	22.12
43200	0.7563	0.02466	0.02401	0.2013	0.00718	0.00791	22.74
48600	0.7459	0.02432	0.02358	0.2146	0.00765	0.00835	23.80
54000	0.7322	0.02388	0.02317	0.2214	0.00790	0.00876	25.20
59400	0.7254	0.02365	0.02278	0.2315	0.00826	0.00914	25.90

$$k_2 = 4.13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

## 5.7.5.3 Menschutkin-Reaktion von 2-Cyanpyridin mit Methyljodid

 $[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 2-Cyanpyridin **23** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $25^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{lim}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{lim}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9529	0.03107	0.03107	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9482	0.03092	0.03082	0.0101	0.00024	0.00025	0.49
5400	0.9452	0.03082	0.03059	0.0145	0.00034	0.00049	0.81
10800	0.9382	0.03059	0.03035	0.0213	0.00051	0.00072	1.54
16200	0.9286	0.03028	0.03018	0.0318	0.00076	0.00090	2.55
21600	0.9176	0.02992	0.03003	0.0412	0.00098	0.00104	3.70
27000	0.9060	0.02954	0.02990	0.0546	0.00130	0.00118	4.92
32400	0.8980	0.02928	0.02978	0.0639	0.00152	0.00129	5.76
37800	0.8876	0.02894	0.02967	0.0768	0.00183	0.00140	6.85
43200	0.8779	0.02863	0.02957	0.0898	0.00214	0.00150	7.87
48600	0.8694	0.02835	0.02948	0.0949	0.00226	0.00160	8.76
54000	0.8594	0.02802	0.02939	0.1097	0.00261	0.00169	9.81
59400	0.8520	0.02778	0.02930	0.1225	0.00291	0.00177	10.59

$$k_2 = 4.34 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

 $[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 2-Cyanpyridin **23** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $30^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{lim}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{lim}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9060	0.02954	0.02954	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
1800	0.9025	0.02943	0.02943	0.0076	0.00018	0.00041	0.39
5400	0.8926	0.02911	0.02911	0.0154	0.00037	0.00080	1.48
10800	0.8746	0.02852	0.02852	0.0344	0.00082	0.00119	3.47
16200	0.8590	0.02801	0.02801	0.0553	0.00131	0.00148	5.19
21600	0.8467	0.02761	0.02761	0.0717	0.00170	0.00173	6.55
27000	0.8366	0.02728	0.02728	0.0895	0.00213	0.00195	7.66

$t / s$	$I_S$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_P$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
32400	0.8230	0.02684	0.02684	0.1077	0.00256	0.00214	9.16
37800	0.8106	0.02643	0.02643	0.1285	0.00306	0.00232	10.53
43200	0.8030	0.02619	0.02619	0.1426	0.00339	0.00249	11.37
48600	0.7909	0.02579	0.02579	0.1560	0.00371	0.00264	12.70
54000	0.7795	0.02542	0.02542	0.1728	0.00411	0.00279	13.96

$$k_2 = 6.37 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**

$[S_I]$ : 2-Cyanpyridin **23** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Zusatz: Diacetyoxypinzette **7**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur:  $40^\circ\text{C}$

$[P]$ : *N*-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / M$
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_S$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_P$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
0	0.0000	0.00000	0.02857	0.9126	0.02857	0.00000	0.00
1800	0.0112	0.00029	0.02764	0.9024	0.02825	0.00092	1.12
5400	0.0423	0.00108	0.02692	0.8736	0.02734	0.00165	4.27
10800	0.0785	0.00200	0.02623	0.8460	0.02648	0.00234	7.30
16200	0.1025	0.00262	0.02570	0.8216	0.02572	0.00286	9.97
21600	0.1289	0.00329	0.02527	0.8027	0.02513	0.00330	12.04
27000	0.1564	0.00399	0.02489	0.7795	0.02440	0.00368	14.58
32400	0.1768	0.00452	0.02455	0.7650	0.02395	0.00402	16.17
37800	0.2021	0.00516	0.02424	0.7442	0.02329	0.00433	18.45
43200	0.2214	0.00565	0.02395	0.7286	0.02281	0.00461	20.16
48600	0.2414	0.00617	0.02369	0.7112	0.02226	0.00488	22.07
54000	0.2579	0.00659	0.02344	0.6955	0.02177	0.00513	23.79
59400	0.2752	0.00703	0.02320	0.6817	0.02134	0.00537	25.30

$$k_2 = 4.29 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

[S]: Methyljodid **15**[S<sub>I</sub>]: 2-Cyanpyridin **23** ([S]<sub>I</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Zusatz: Diacetoxyvinylzinn **7**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 50°C

[P]: N-Methyl-2-cyanpyridiniumjodid **114**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
2.84	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	[S] / M	[S] <sub>int</sub> / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	[P] <sub>int</sub> / M	Umsatz / %
0	0.9176	0.02872	0.02872	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.9067	0.02838	0.02759	0.0121	0.00031	0.00113	1.19
1200	0.8906	0.02788	0.02711	0.0331	0.00085	0.00161	2.94
1800	0.8734	0.02734	0.02675	0.0521	0.00133	0.00197	4.82
2700	0.8468	0.02651	0.02631	0.0732	0.00187	0.00241	7.72
3600	0.8291	0.02595	0.02594	0.1021	0.00261	0.00278	9.64
5400	0.8032	0.02514	0.02533	0.1265	0.00323	0.00339	12.47
7200	0.7881	0.02467	0.02483	0.1433	0.00366	0.00390	14.11
9000	0.7737	0.02422	0.02439	0.1621	0.00414	0.00434	15.68
10800	0.7631	0.02389	0.02399	0.1745	0.00446	0.00473	16.84
16200	0.7283	0.02280	0.02300	0.2232	0.00570	0.00572	20.63
21600	0.6932	0.02170	0.02219	0.2612	0.00667	0.00653	24.46
27000	0.6616	0.02071	0.02149	0.3052	0.00779	0.00724	27.90
32400	0.6328	0.01981	0.02087	0.3313	0.00846	0.00786	31.04
37800	0.6056	0.01896	0.02031	0.3762	0.00961	0.00842	34.00
43200	0.5816	0.01820	0.01979	0.4045	0.01033	0.00893	36.62
48600	0.5588	0.01749	0.01932	0.4253	0.01086	0.00940	39.10
54000	0.5397	0.01689	0.01888	0.4431	0.01132	0.00984	41.18
59400	0.5226	0.01636	0.01847	0.4752	0.01214	0.01025	43.05

$$k_2 = 2.03 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

## 5.7.5.4 Menschutkin-Reaktion von 3-Cyanpyridin

 $[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 3-Cyanpyridin **22** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetyloxy-pinazette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $25^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.1	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{lim}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{lim}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9255	0.02920	0.02920	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.9126	0.02879	0.02782	0.0090	0.00032	0.00138	1.39
1200	0.9022	0.02847	0.02724	0.0214	0.00076	0.00196	2.52
1800	0.8906	0.02810	0.02680	0.0325	0.00116	0.00241	3.77
2700	0.8751	0.02761	0.02626	0.0437	0.00156	0.00294	5.45
3600	0.8589	0.02710	0.02581	0.0579	0.00207	0.00339	7.20
5400	0.8338	0.02631	0.02508	0.0807	0.00288	0.00413	9.91
7200	0.8067	0.02545	0.02447	0.1032	0.00368	0.00474	12.84
9000	0.7807	0.02463	0.02394	0.1254	0.00447	0.00526	15.65
10800	0.7598	0.02397	0.02347	0.1425	0.00508	0.00573	17.90
12600	0.7378	0.02328	0.02304	0.1687	0.00602	0.00616	20.28
14400	0.7163	0.02260	0.02265	0.1875	0.00669	0.00655	22.60
16200	0.6998	0.02208	0.02228	0.2011	0.00717	0.00692	24.39
21600	0.6489	0.02047	0.02132	0.2431	0.00867	0.00788	29.89
27000	0.6067	0.01914	0.02049	0.2815	0.01004	0.00871	34.45
32400	0.5696	0.01797	0.01976	0.3154	0.01125	0.00944	38.45
37800	0.5378	0.01697	0.01911	0.3422	0.01221	0.01009	41.89
43200	0.5128	0.01618	0.01851	0.3599	0.01284	0.01069	44.59
48600	0.4863	0.01534	0.01797	0.3911	0.01395	0.01124	47.46
54000	0.4636	0.01463	0.01746	0.4023	0.01435	0.01174	49.91
59400	0.4432	0.01398	0.01699	0.4156	0.01482	0.01222	52.11

$$k_2 = 2.88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 3-Cyanpyridin **22** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxy-pinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $30^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.1	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9065	0.02860	0.02860	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.8912	0.02812	0.02682	0.0135	0.00048	0.00178	1.69
1200	0.8739	0.02757	0.02608	0.0291	0.00104	0.00252	3.60
1800	0.8578	0.02707	0.02552	0.0426	0.00152	0.00308	5.37
2700	0.8348	0.02634	0.02485	0.0630	0.00225	0.00375	7.91
3600	0.8128	0.02565	0.02429	0.0835	0.00298	0.00431	10.34
5400	0.7775	0.02453	0.02337	0.1159	0.00413	0.00523	14.23
7200	0.7438	0.02347	0.02262	0.1422	0.00507	0.00598	17.95
9000	0.7143	0.02254	0.02197	0.1723	0.00615	0.00663	21.20
10800	0.6871	0.02168	0.02139	0.1930	0.00688	0.00721	24.20
12600	0.6624	0.02090	0.02087	0.2099	0.00749	0.00773	26.93
14400	0.6398	0.02019	0.02040	0.2362	0.00842	0.00821	29.42
16200	0.6187	0.01952	0.01996	0.2564	0.00915	0.00865	31.75
21600	0.5647	0.01782	0.01880	0.2999	0.01070	0.00981	37.71
27000	0.5219	0.01647	0.01781	0.3365	0.01200	0.01079	42.43
32400	0.4858	0.01533	0.01696	0.3699	0.01319	0.01165	46.41
37800	0.4544	0.01434	0.01620	0.4022	0.01435	0.01241	49.87
43200	0.4284	0.01352	0.01551	0.4232	0.01509	0.01309	52.74
48600	0.4044	0.01276	0.01488	0.4501	0.01605	0.01372	55.39
54000	0.3851	0.01215	0.01430	0.4678	0.01669	0.01430	57.52

$$k_2 = 4.28 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 3-Cyanpyridin **22** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinzette **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $40^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.1	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.8889	0.02805	0.02805	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.8515	0.02687	0.02498	0.0325	0.00125	0.00306	4.21
1200	0.8132	0.02566	0.02377	0.0612	0.00234	0.00428	8.52
1800	0.7798	0.02460	0.02286	0.0908	0.00348	0.00518	12.27
2700	0.7375	0.02327	0.02178	0.1233	0.00472	0.00626	17.03
3600	0.7012	0.02212	0.02090	0.1541	0.00590	0.00715	21.12
5400	0.6406	0.02021	0.01947	0.2003	0.00767	0.00858	27.93
7200	0.5915	0.01866	0.01832	0.2514	0.00963	0.00973	33.46
9000	0.5516	0.01740	0.01735	0.2758	0.01057	0.01070	37.95
10800	0.5174	0.01633	0.01650	0.3023	0.01158	0.01154	41.79
12600	0.4838	0.01527	0.01575	0.3298	0.01263	0.01230	45.57
14400	0.4576	0.01444	0.01507	0.3599	0.01379	0.01297	48.52
16200	0.4358	0.01375	0.01446	0.3701	0.01418	0.01359	50.97
21600	0.3804	0.01200	0.01287	0.4263	0.01633	0.01517	57.21
27000	0.3427	0.01081	0.01159	0.4508	0.01727	0.01646	61.45
32400	0.3093	0.00976	0.01050	0.4721	0.01809	0.01754	65.20
37800	0.2837	0.00895	0.00957	0.4879	0.01869	0.01847	68.08
43200	0.2622	0.00827	0.00876	0.5200	0.01992	0.01928	70.50
48600	0.2468	0.00779	0.00805	0.5342	0.02047	0.02000	72.24
54000	0.2298	0.00725	0.00741	0.5422	0.02077	0.02063	74.15

$$k_2 = 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 3-Cyanpyridin **22** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinylacetat **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $50^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-3-cyanpyridiniumjodid **73**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.1	141.94	0.70	0.029	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.9002	0.02935	0.02935	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.8212	0.02678	0.02471	0.0663	0.00254	0.00464	8.78
1200	0.7527	0.02455	0.02296	0.1165	0.00446	0.00640	16.39
1800	0.6947	0.02265	0.02167	0.1689	0.00647	0.00769	22.83
2700	0.6293	0.02052	0.02014	0.2215	0.00849	0.00921	30.09
3600	0.5775	0.01883	0.01892	0.2854	0.01093	0.01044	35.85
5400	0.5028	0.01640	0.01698	0.3289	0.01260	0.01237	44.15
7200	0.4482	0.01462	0.01546	0.3742	0.01434	0.01389	50.21
9000	0.4066	0.01326	0.01421	0.4196	0.01607	0.01515	54.83
10800	0.3752	0.01224	0.01314	0.4398	0.01685	0.01622	58.32
12600	0.3491	0.01138	0.01220	0.4645	0.01780	0.01715	61.22
14400	0.3275	0.01068	0.01138	0.4812	0.01843	0.01798	63.62
16200	0.3087	0.01007	0.01064	0.5013	0.01920	0.01871	65.71
21600	0.2666	0.00869	0.00882	0.5362	0.02054	0.02053	70.38
27000	0.2358	0.00769	0.00742	0.5610	0.02149	0.02194	73.81
32400	0.2112	0.00689	0.00630	0.5824	0.02231	0.02306	76.54
37800	0.1916	0.00625	0.00538	0.5987	0.02294	0.02397	78.72
43200	0.1738	0.00567	0.00463	0.6123	0.02346	0.02473	80.69
48600	0.1606	0.00524	0.00400	0.6345	0.02431	0.02536	82.16
54000	0.1462	0.00477	0.00346	0.6487	0.02485	0.02589	83.76
59400	0.1332	0.00434	0.00301	0.6598	0.02528	0.02635	85.20

$$k_2 = 2.47 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$



## 5.7.5.5 Menschutkin-Reaktion von 4-Cyanpyridin mit Methyljodid

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>I</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>I</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Zusatz: Diacetoxyvinylzettel **7**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 25°C

[P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	[S] / M	[S] <sub>lim</sub> / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	[P] <sub>lim</sub> / M	Umsatz / %
0	0.9423	0.03073	0.03461	0	0.00000	0.00000	0.00
600	0.9272	0.03024	0.03230	0.0459	0.00109	0.00231	1.60
1200	0.9182	0.02994	0.03136	0.0645	0.00153	0.00325	2.56
1800	0.9098	0.02967	0.03065	0.0821	0.00195	0.00396	3.45
2700	0.8849	0.02886	0.02980	0.1046	0.00249	0.00481	6.09
3600	0.8639	0.02817	0.02908	0.1267	0.00301	0.00553	8.32
5400	0.8255	0.02692	0.02792	0.1662	0.00395	0.00669	12.40
10800	0.7355	0.02398	0.02540	0.2583	0.00614	0.00921	21.95
16200	0.6651	0.02169	0.02357	0.3271	0.00778	0.01104	29.42
21600	0.6037	0.01969	0.02209	0.3772	0.00897	0.01252	35.93
27000	0.5635	0.01838	0.02085	0.4166	0.00991	0.01376	40.20
32400	0.5324	0.01736	0.01976	0.4478	0.01065	0.01485	43.50
37800	0.5053	0.01648	0.01879	0.4722	0.01123	0.01582	46.38
43200	0.4813	0.01569	0.01792	0.4887	0.01162	0.01669	48.92
48600	0.4630	0.01510	0.01713	0.4971	0.01182	0.01748	50.86

$$k_2 = 7.78 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

[S]: Methyljodid **15**[S]<sub>I</sub>: 4-Cyanpyridin **21** ([S]<sub>I</sub> = 8.52 · 10<sup>-1</sup> M)Zusatz: Diacetoxyvinylzettel **7**Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>

Temperatur: 30°C

[P]: N-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

<i>m<sub>S</sub></i> / mg	<i>M<sub>S</sub></i> / g · mol <sup>-1</sup>	<i>V</i> <sub>0</sub> / mL	[S] <sub>0</sub> / M	<i>m</i> <sub>7</sub> / mg	<i>M</i> <sub>7</sub> / g · mol <sup>-1</sup>	[7] <sub>0</sub> / M
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

<i>t</i> / s	<i>I<sub>S</sub></i>	[S] / M	[S] <sub>lim</sub> / M	<i>I<sub>P</sub></i>	[P] / M	[P] <sub>lim</sub> / M	Umsatz / %
0	0.9634	0.03142	0.03436	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.9392	0.03063	0.03172	0.0743	0.00177	0.00264	2.51
1200	0.9171	0.02991	0.03066	0.1066	0.00253	0.00370	4.81
1800	0.8921	0.02909	0.02986	0.1321	0.00314	0.00450	7.40
2700	0.8561	0.02792	0.02889	0.1650	0.00392	0.00547	11.14
3600	0.8309	0.02710	0.02809	0.1950	0.00464	0.00628	13.75

$t / s$	$I_s$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_p$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
5400	0.7805	0.02545	0.02677	0.2434	0.00579	0.00759	18.98
10800	0.6737	0.02197	0.02395	0.3494	0.00831	0.01041	30.07
16200	0.5985	0.01952	0.02192	0.4175	0.00993	0.01244	37.88
21600	0.5462	0.01781	0.02030	0.4638	0.01103	0.01406	43.30
27000	0.5051	0.01647	0.01894	0.4933	0.01173	0.01543	47.57
32400	0.4804	0.01567	0.01776	0.5424	0.01290	0.01661	50.13
37800	0.4559	0.01487	0.01671	0.5644	0.01342	0.01765	52.68
43200	0.4336	0.01414	0.01578	0.5775	0.01373	0.01858	54.99
48600	0.4156	0.01355	0.01494	0.5919	0.01407	0.01942	56.86
54000	0.3997	0.01303	0.01417	0.6243	0.01485	0.02019	58.51
56700	0.3850	0.01255	0.01381	0.6299	0.01498	0.02055	60.04

$$k_2 = 1.07 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15**

$[S_I]$ : 4-Cyanpyridin **21** ( $[S]_1 = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )

Zusatz: Diacetyoxypinzette **7**

Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$

Temperatur: 40°C

$[P]$ : *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

$m_s / \text{mg}$	$M_s / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / M$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / M$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / s$	$I_s$	$[S] / M$	$[S]_{\text{int}} / M$	$I_p$	$[P] / M$	$[P]_{\text{int}} / M$	Umsatz / %
0	1.0640	0.03470	0.03795	0.0000	0.00000	0.00000	0.00
600	0.9931	0.03238	0.03338	0.0843	0.00200	0.00457	6.66
1200	0.9311	0.03036	0.03160	0.1998	0.00475	0.00635	12.49
1800	0.8792	0.02867	0.03027	0.2640	0.00628	0.00768	17.37
2700	0.8168	0.02664	0.02868	0.3306	0.00786	0.00927	23.23
3600	0.7596	0.02477	0.02738	0.3868	0.00920	0.01057	28.61
5400	0.6837	0.02230	0.02529	0.4682	0.01113	0.01266	35.74
10800	0.5502	0.01794	0.02096	0.6088	0.01448	0.01699	48.29
16200	0.4782	0.01559	0.01800	0.6878	0.01635	0.01995	55.06
21600	0.4319	0.01408	0.01573	0.7406	0.01761	0.02222	59.41
27000	0.3946	0.01287	0.01390	0.7627	0.01814	0.02405	62.91
32400	0.3763	0.01227	0.01238	0.7874	0.01872	0.02557	64.63
37800	0.3504	0.01143	0.01109	0.7887	0.01875	0.02686	67.07
43200	0.3369	0.01099	0.00998	0.8351	0.01986	0.02797	68.34
48600	0.3157	0.01029	0.00901	0.8484	0.02017	0.02894	70.33
54000	0.3071	0.01001	0.00816	0.8509	0.02023	0.02979	71.14
57600	0.2975	0.00970	0.00765	0.8515	0.02025	0.03030	72.04

$$k_2 = 3.27 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$[S]$ : Methyljodid **15** $[S_I]$ : 4-Cyanpyridin **21** ( $[S]_I = 8.52 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ )Zusatz: Diacetoxyvinylacetat **7**Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ Temperatur:  $50^\circ\text{C}$  $[P]$ : *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumjodid **72**

$m_S / \text{mg}$	$M_S / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_0 / \text{mL}$	$[S]_0 / \text{M}$	$m_7 / \text{mg}$	$M_7 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[7]_0 / \text{M}$
3.2	141.94	0.70	0.033	15.4	700.84	0.032

$t / \text{s}$	$I_S$	$[S] / \text{M}$	$[S]_{\text{int}} / \text{M}$	$I_P$	$[P] / \text{M}$	$[P]_{\text{int}} / \text{M}$	Umsatz / %
0	0.0000	0.00000	0.03280	0.9196	0.02999	0.00000	0.00
600	0.2299	0.00547	0.02808	0.8391	0.02736	0.00472	8.75
1200	0.3157	0.00751	0.02628	0.7708	0.02514	0.00652	16.18
1800	0.3841	0.00913	0.02494	0.7100	0.02315	0.00786	22.79
2700	0.4544	0.01081	0.02335	0.6438	0.02099	0.00945	29.99
3600	0.5086	0.01209	0.02205	0.5929	0.01933	0.01075	35.53
5400	0.5801	0.01379	0.01999	0.5270	0.01719	0.01281	42.69
7200	0.6269	0.01491	0.01835	0.4794	0.01563	0.01445	47.87
9000	0.6580	0.01565	0.01699	0.4442	0.01449	0.01581	51.70
10800	0.6793	0.01615	0.01581	0.4175	0.01361	0.01699	54.60
12600	0.7073	0.01682	0.01478	0.3960	0.01291	0.01802	56.94
14400	0.7213	0.01715	0.01386	0.3783	0.01234	0.01894	58.86
16200	0.7349	0.01747	0.01303	0.3639	0.01187	0.01977	60.43
21600	0.7482	0.01779	0.01097	0.3292	0.01073	0.02183	64.20
27000	0.8026	0.01908	0.00935	0.3045	0.00993	0.02345	66.89
32400	0.8363	0.01989	0.00805	0.2861	0.00933	0.02475	68.89
37800	0.8645	0.02056	0.00697	0.2395	0.00781	0.02583	73.96
43200	0.8810	0.02095	0.00606	0.2251	0.00734	0.02674	75.52
48600	0.9005	0.02141	0.00529	0.2130	0.00695	0.02751	76.84
54000	0.9252	0.02200	0.00464	0.2096	0.00683	0.02816	77.21

$$k_2 = 5.67 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

## 6 Literatur

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 92-115.
- [3] J.-M. Lehn, C. Sirlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 949-951.
- [4] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, **2000**.
- [5] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.
- [6] K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. Phys. Chem.* **1937**, Abt. B, 36, 237.
- [7] E. Fischer, *Chem. Ber* **1894**, 27, 2985-2993.
- [8] H. Fischer, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 45-52.
- [9] F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 372-381.
- [10] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**.
- [11] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick, *Comprehensive Supramolecular Chemistry 180*, Elsevier, Oxford, **1996**.
- [12] U. Onken, A. Behr, *Chemische Prozeßkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, **1996**.
- [13] W. Keim, G. Schmitt, A. Behr, *Grundlagen der industriellen Chemie*, Otto Salle Verlag & Co und Verlag Sauerländer, Frankfurt am Main, **1986**.
- [14] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743-1753.
- [15] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 389.
- [16] J. Jazwinski, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziesel, J. Guilhem, C. Pascard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1691-1694.
- [17] A. Carroy, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1232-1234.
- [18] A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2325-2334.
- [19] R. Arnecke, V. Böhmer, R. Cacciapaglia, A. D. Cort, L. Mandolini, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4901-4908.
- [20] S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4355-4360.
- [21] A. Cattani, A. D. Cort, L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8313-8314.
- [22] R. van Eldik, C. D. Hubbard, *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions 197*, Wiley, New York, **1997**.
- [23] C. Saudan, F. A. Dunand, A. Abou-Hamdan, P. Bugnon, P. G. Lye, S. F. Lincoln, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10290-10298.
- [24] G. Pappenberger, C. Saudan, M. Becker, A. E. Merbach, T. Kiefhaber, *Proc. Natl.* **2000**, 97, 17-22.
- [25] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, 259, 1428-1430.
- [26] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, S. Mrczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, 367, 256-258.
- [27] Y. Rubin, T. Jarrosson, G.-W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1591-1594.
- [28] J. A. Byrant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2167-2172.
- [29] K. Nakamura, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1853-1854.

- [30] G. Vayner, J. Chen, K. Nakamura, K. N. Houk, A. E. Wigger, F.-G. Klärner, **2001**.
- [31] T. M. Letcher, C. Mercer, J. D., *Pure Applcation in Chemistry* **1994**, 66, 419-427.
- [32] H. Yamada, M. Kazuoka, N. Moriguchi, A. Sera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3528-3529.
- [33] A. Abou-Hamdan, P. Bugnon, C. Saudan, P. G. Lye, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 592-602.
- [34] C. C. Conn, G. Deslongchamps, J. de Mendoza, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3548-3557.
- [35] G. A. Jeffrey, *An Introduction of Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [36] W. Saenger, G. A. Jeffrey, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1994**.
- [37] T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rew.* **1993**, 22, 282-395.
- [38] C. Chipot, R. Jaffe, B. Maigret, D. A. Pearlman, P. S. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11217-11224.
- [39] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768-4774.
- [40] E. Kim, S. Paliwal, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11192-11193.
- [41] H. Adams, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. C. Morales, E. M. Seward, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1628-1631.
- [42] C. A. Hunter, K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525.
- [43] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rew.* **1994**, 101-109.
- [44] S. M. Ngola, P. C. Kearney, K. Russell, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1192-1201.
- [45] S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4566-4567.
- [46] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163-168.
- [47] S. S. Yoon, W. C. Sill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 823-834.
- [48] A. Ben-Naim, *A. Hydrophobic Interactions*, Plenum, New York, **1980**.
- [49] L. F. Newcomb, T. S. Haque, S. H. Gellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6509-6519.
- [50] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, 2nd ed., Wiley, New York, **1980**.
- [51] L. P. Hammett, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, **1973**.
- [52] H. M. J. Boots, DeBokx, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93.
- [53] Z. Salina, *Zeitung für physikalische Chemie (Leipzig)* **1989**, 270, 81-88.
- [54] I. Tabushi, Y.-I. Kiyosuke, T. Sugimoto, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 916-919.
- [55] J. S. Fruton, *Molecules and Life*, Wiley, New York, **1972**.
- [56] F. Schlenk, *Trends Biochem. Sci.* **1985**, 10, 252-254.
- [57] A. L. Lehninger, *Prinzipien der Biochemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **1987**.
- [58] A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey, *Industrial Biotransformation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [59] A. Cornish-Bowden, *Fundamentels of Enzyme Kinetics*, Butterworths, London, **1979**.
- [60] N. H. Lee, A. R. Muci, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5055-5058.
- [61] F. J. Lakner, L. P. Hager, *J. Org. Chem.* **1996**, 11.
- [62] K. Seelbach, *Dissertation* **1997**, Bonn.

- [63] A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 771-790.
- [64] P. Bugnon, P. G. Lye, A. Abou-Hamdan, A. E. Merbach, *CHIMIA* **1996**, *12*, 615-617.
- [65] K. A. Connors, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 14-35.
- [66] Y. Ebara, Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11209-11211.
- [67] R. Breslow, S. D. Dong, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1997-2011.
- [68] C. Sirlin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, 5-40.
- [69] H.-D. Lutter, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1125-1127.
- [70] F. Diederich, H. D. Lutter, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8438-8446.
- [71] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, L. Maggiora, M. K. Bowman, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 537-544.
- [72] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1155-1157.
- [73] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 458-.
- [74] L. G. Mackay, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3141-3142.
- [75] I. Huc, J. Pieters, J. J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10296-10297.
- [76] D. A. Stauffer, J. R.E. Barrans, D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 953-956.
- [77] A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314-10321.
- [78] F. Diederich, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 813-820.
- [79] P. Mattai, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1341.
- [80] J. Benkhoff, *Dissertation* **1994**, Essen.
- [81] U. Burkert, *Dissertation* **1999**, Essen.
- [82] M. Kamieth, *Dissertation* **1998**, Essen.
- [83] M. Baumann, *Diplomarbeit* **1996**, Essen.
- [84] A. Wigger, *Dissertation* **1998**, Essen.
- [85] W. Albrecht, *Liebigs. Ann. Chem.* **1906**, *348*, 31-49.
- [86] J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 73-76.
- [87] J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs. Ann. Chem.* **1997**, 501-516.
- [88] D. N. Butler, R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 256-262.
- [89] *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1204-1218.
- [90] M.-C. Zaluski, M. Robba, M. Bonhomme, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, *4*, 1445-1450.
- [91] M. Robba, M.-C. Zaluski, *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C* **1966**, *262*, 1715-1718.
- [92] C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3520-3524.
- [93] C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3514-3520.
- [94] M. J. Cook, S. J. Cracknell, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 12125-12132.
- [95] F.-G. Klärner, M. K. Diedrich, *The chemistry of dienes and polyenes*, John Wiley & Sons Ltd, Weinheim, New York, **1997**.
- [96] D. Bellus, G. Rist, *Helv. Chem. Acta* **1974**, *57*, 194-197.
- [97] R. L. Cobb, J. E. Mahan, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2597-2601.
- [98] K. Herrmann, G. Simchen, *Chem. Comm.* **1979**, 204-205.
- [99] Y. Sakakibara, H. Enami, H. Ogawa, S. Fujimoto, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *11*, 3137-3144.
- [100] W. von E. Doering, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10967-10975.

- [101] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 604-611.
- [102] SPARTAN, Computerprogramm.
- [103] L. E. Chirilian, M. M. Franci, *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 894-905.
- [104] C. M. Brenemann, K. B. Wiberg, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361-373.
- [105] J. G. Hepler, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 965.
- [106] N. S. Isaacs, *Liquid Phase High Pressure Chemistry 195*, Wiley, New York, **1981**.
- [107] J. Polkowska, F.-G. Klärner, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [108] TITAN, Computerprogramm.
- [109] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *6*, 1700-1707.
- [110] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1195-1197.
- [111] M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *3*, 245-251.
- [112] Microsoft Excel 98.
- [113] W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 167-171.
- [114] D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044-4049.
- [115] K. Araki, H. Hayashida, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *41*, 1209-1213.
- [116] S. Roelens, R. Torriti, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12443-12452.
- [117] T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1983-1985.
- [118] D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6039-6042.
- [119] F. Diederich, D. B. Smithrud, E. M. Sanford, T. B. Wyman, S. B. Ferguson, D. R. Carcanague, I. Chao, K. N. Houk, *Act. Chem. Scan.* **1992**, *46*, 205-215.
- [120] B. Lee, G. Graziano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5163.
- [121] E. Grunwald, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5687-5692.
- [122] G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *Annual Reviews of Physical Chemistry* **1971**, *22*, 347.
- [123] E. Grunwald, C. Steel, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 734.
- [124] F. Diederich, K. J. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8024-8036.
- [125] J. Panitzky, *Dissertation* **2001**, Essen.
- [126] J. T. Kellis, K. Nyberg, D. Sali, A. R. Fersht, *Nature* **1984**, *106*, 8024-8036.
- [127] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Phys. Soc.* **1935**, 875-894.
- [128] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Phys. Soc.* **1937**, 448-459.
- [129] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875-1917.
- [130] M. S. Searle, H. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10690-10697.
- [131] D. H. Williams, M. S. Westwell, *Chem. Soc. Rew.* **1998**, *27*, 57-63.
- [132] C. Ochsenfeld, *unveröffentlichte Ergebnisse*. Die Aktivierungsenthalpie der 60°-Drehung in der Gasphase wurde mit weniger als 16 kJ · mol<sup>-1</sup> berechnet.
- [133] S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach, F. Koziol, C. Ochsenfeld, F.-G. Klärner, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *113*, 740-743.
- [134] Anmerkung: Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum eines Gemisches aus **6** (c = 0.05 M) und **68** (c = 0.02 M) in CDCl<sub>3</sub>, wird zunächst eine Verbreiterung, anschließend ein spitzer werdendes Signal und dann eine Verschiebung des Signals bei δ = 4.9 ppm (21°C), das den Signalen der Protonen H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> von **68** zugeordnet wird, beobachtet, das bei

- Abkühlen der NMR-Probe von +21 auf  $-70^{\circ}\text{C}$  ( $\delta = 3.8$  ppm bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ). Die Verbreiterung des Signals ist auf einen schnellen Austausch des komplexierten und des unkomplexierten Gastes **68** zurückzuführen. Jedoch gab es keinen experimentellen Hinweis, daß der Austausch zwischen  $\text{H}^{\text{a}}$  und  $\text{H}^{\text{b}}$  auf der NMR-Zeitskala eingefroren werden konnte.
- [135] R. Ruloff, U. P. Seelbach, A. E. Merbach, F.-G. Klärner, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *15*, 189-196.
- [136] V. Podsadlowski, *Diplomarbeit* **2001**, Essen.
- [137] M. Lobert, *Diplomarbeit* **2001**, Essen.
- [138] U. Burkert, R. Breuckmann, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [139] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1958**, *182*, 1659.
- [140] M. Mehring, *Principles of high-resolution NMR in solid*, Springer, Berlin, **1983**.
- [141] I. Schnell, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **2001**, 151.
- [142] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 79.
- [143] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *114*, 264.
- [144] W. Sommer, J. Gottwald, D. E. Demco, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson. A* **1994**, *113*, 131.
- [145] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 398.
- [146] T. Schaller, U. P. Seelbach, S. P. Brown, F. Koziol, C. Ochsenfeld, D. Bläser, F.-G. Klärner, R. Boese, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung.
- [147] C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 216.
- [148] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, M. Horn, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [149] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2574.
- [150] J. Gauss, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1001.
- [151] C. Reichardt, *Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.
- [152] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- [153] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage ed., VCH, Weinheim, **1990**.
- [154] Dimroth, Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Weinheim, Weinheim, **1988**.
- [155] D. A. Johnson, R. Shaw, *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 517.
- [156] C. Reichardt, *The Chemical Intelligencer* **1997**, *3*, 55.
- [157] W. Sander, F. Hintze, *Chem. Ber* **1994**, *127*, 267-269.
- [158] Macromodel, Computerprogramm.
- [159] F.-G. Klärner, V. Breitkopf, *Liebigs. Ann. Chem.* **1995**, 203-210.
- [160] Zoltewicz, Deady, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, *22*, 71-121.
- [161] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Mod.* **2000**, *6*, 318-327.
- [162] D. A. Hrovat, W. T. Borden, R. L. Vance, N. G. Rondan, K. N. Houk, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2018-2019.
- [163] D. A. Hrovat, K. Morokuma, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1072-1076.
- [164] K. N. Houk, R. J. Lochnarich, J. F. Blake, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9172-9176.
- [165] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 329-335.



- 
- [166] H. Eyring, *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65-77.
- [167] Aktpar. Die GW-Basic-Programme Aktvol und Aktpar wurden im Arbeitskreis von Prof. Klärner an der Ruhr-Universität Bochum entwickelt.
- [168] E. M. Arnett, R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5892-5902.
- [169] Y. Kondo, M. Ogasa, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 2093-2097.
- [170] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [171] D. H. Evans, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 739.
- [172] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [173] C. Amatore, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *144*, 59.
- [174] T. Imagawa, T. Sonobe, H. Ishiwari, T. Akiyama, M. Kawanisi, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2005-2006.



## Lebenslauf

Name	Uta Petra Seelbach geb. Friedhofen
Geburtsdatum	20.11.1972
Geburtsort	Krefeld
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
Anschrift	Am Schulten Hof 4, 45721 Haltern am See
08.1979 - 06.1983	Grundschule Traar
08.1983 - 06.1989	Ricarda-Huch-Gymnasium Krefeld
09.1989 - 06.1990	Lycée Georges de la Tour (Nancy, Frankreich)
08.1990 - 06.1992	Ricarda-Huch-Gymnasium Krefeld
01.06.1992	Allgemeine Hochschulreife
10.1992 - 12.1994	Grundstudium an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn
16.12.1994	Abschluß der Diplomvorprüfung
01.1995 - 12.1997	Hauptstudium an der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen
06.1997 - 12.1997	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Petrolchemie (Prof. Schmitt) an der RWTH Aachen: „Spreitungsverhalten fluorfreier Tenside zur Inhibition der Korrosion von Erdgaspipelines“
15.12.1997	Abschluß der Diplomhauptprüfung
05.1998 - 05.2002	Durchführung der experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Essen unter Anleitung von Prof. Klärner
seit 05.1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Essen